

Элементное изучение химии

Уильям Эдвардс Хендерсон
Уильям Макферсон

An Elementary Study of Chemistry

William McPherson and William Edwards



Электронная книга проекта Гутенберга по элементному изучению химии

Эта электронная книга предназначена для использования любым человеком в любой точке Соединенных Штатов и большинства других частей мира бесплатно и практически без каких-либо ограничений. Вы можете скопировать его, раздать или повторно использовать в соответствии с условиями лицензии Project Gutenberg, прилагаемой к этой книге, или онлайн по адресу www.gutenberg.org. Если вы находитесь за пределами Соединенных Штатов, вам необходимо ознакомиться с законами страны, в которой вы находитесь, прежде чем использовать эту электронную книгу.

Название: Элементное изучение химии

Автор: Уильям Макферсон

Уильям Эдвардс Хендерсон

Дата выхода: 18 марта 2007 [Электронная книга №20848]

Язык: Английский

Титры: Продюсерами выступили Элейн Уокер, Жозефин Паолуччи и команда онлайн-корректоров по адресу <http://www.pgdp.net>

*** НАЧАЛО ПРОЕКТА "ЭЛЕКТРОННАЯ КНИГА ГУТЕНБЕРГА: ЭЛЕМЕНТНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХИМИИ"



АНТУАН ЛОРАН ЛАВУАЗЬЕ

Известен своей тщательностью в проведении количественных экспериментов, демонстрацией истинной природы горения, введением системы в наименования и группировку химических веществ. Казнен (1794) во время Французской революции из-за его связи с правительством

Эта картина взята с французской гравюры 1799 года. Группа представляет Лавуазье, арестованного Революционным комитетом в его лаборатории

ЭЛЕМЕНТНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХИМИИ

АВТОР УИЛЬЯМ Макферсон, доктор философии

ПРОФЕССОР ХИМИИ, УНИВЕРСИТЕТ ШТАТА ОГАЙО

И УИЛЬЯМ ЭДВАРДС ХЕНДЕРСОН, доктор философии.

АДЪЮНКТ-ПРОФЕССОР ХИМИИ УНИВЕРСИТЕТА ШТАТА ОГАЙО

ИСПРАВЛЕННОЕ ИЗДАНИЕ

GINN & COMPANY

БОСТОН * НЬЮ - ЙОРК * ЧИКАГО * ЛОНДОН

АВТОРСКОЕ ПРАВО, 1905, 1906,

УИЛЬЯМ МАКФЕРСОН И УИЛЬЯМ Э. ХЕНДЕРСОН,

ВСЕ ПРАВА ЗАЩИЩЕНЫ

Издательство Athenæum Press

GINN & COMPANY * ВЛАДЕЛЬЦЫ * БОСТОН * США

Примечание переписчика: Незначительные опечатки исправлены.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагая эту книгу учителям начальной химии, авторы не претендуют на какую-либо большую оригинальность. Их целью было подготовить учебник, построенный в соответствии с принципами, которые были признаны наиболее подходящими для элементарного изложения предмета. В то же время они прилагали последовательные усилия к тому, чтобы сделать текст четким по структуре, простым по стилю и языку, консервативно современным с точки зрения изложения и полностью пригодным для обучения.

Вопрос о том, что должно быть включено в элементарный текст по химии, является, пожалуй, самым сложным, на который должен ответить автор. В то время как химик-энтузиаст с широким пониманием науки очень склонен выходить за рамки способностей ученика начальной школы, авторы этого текста, после многолетнего опыта, не могут не верить, что тенденция была скорее в другом направлении. Во многих текстах вообще не упоминаются фундаментальные законы химического действия, поскольку их полное изложение находится за пределами понимания изучающего, тогда как во многих случаях можно представить существенные особенности этих законов таким образом, который окажет реальную помощь в понимании науки. Например,

трудно вывести закон действия массы каким-либо очень простым способом; тем не менее, учащийся начальных классов может легко понять, что реакции обратимы и что точка равновесия зависит от довольно простых условий. Авторы считают, что стоит представить эти принципы хотя бы элементарно и частично, потому что они оказывают большую помощь обычному студенту и потому что они создают фундамент, на котором студент, продолжающий обучение на более продвинутых курсах, может надежно опираться.

Авторам не приходится приносить извинений за то, в какой степени они использовали теорию электролитической диссоциации. Неизбежно, что в любой быстро развивающейся науке возникнут расхождения во мнениях относительно ценности тех или иных теорий. Однако не может быть никаких сомнений в том, что представленные здесь очертания теории диссоциации согласуются со взглядами подавляющего большинства химиков настоящего времени. Более того, его введение в той степени, в какой его представили авторы, скорее упрощает, чем увеличивает трудности, с которыми сопряжено развитие принципов науки.

Стандарт кислорода для определения атомных весов был принят во всем тексте. Международный комитет, на который возложена обязанность ежегодно представлять пересмотренный список атомных весов элементов, принял этот стандарт для своего отчета, и более не существует каких-либо полномочий в отношении старого стандарта на водород. Авторы не считают, что принятие стандарта на кислород создает какие-либо реальные трудности в обеспечении полной ясности методов расчета атомных весов.

Задачи, приложенные к различным главам, были выбраны с целью не только закрепления в сознании студента принципов, разработанных в тексте, но и предоставления ему возможности ответить на вопросы, возникающие в ходе его лабораторной работы. Следовательно, они более или менее практичны по своему характеру. Нет необходимости решать все из них, хотя, за некоторыми исключениями, списки не такие длинные. Ответы на вопросы, как правило, не даются непосредственно в тексте, но могут быть выведены из сделанных утверждений. Поэтому они требуют независимого осмысления со стороны учащегося.

За очень немногими исключениями в текст включены только такие эксперименты, которые не могут быть легко выполнены студентом. Ожидается, что они будут выполнены преподавателем за лекционным столом. Инструкции по выполнению лабораторной работы студентом опубликованы отдельным томом.

Хотя авторы считают, что важнейшей функцией элементарного текста является развитие принципов науки, они признают важность некоторого обсуждения практического применения этих принципов в нашей повседневной жизни. Поэтому этому этапу изучения химии уделяется значительное место. Учитель должен дополнить это обсуждение, по возможности, посещением классом различных заводов, где используются химические процессы.

Хотя этот текст сейчас впервые предлагается учителям начальной химии, тем не менее, в течение последних трех лет им пользовался ряд учителей. Настоящее издание было в значительной степени переписано в свете высказанной критики, и мы хотим выразить нашу благодарность многим преподавателям, которые помогали нам в этом отношении, особенно доктору Уильяму Ллойд Эвансу из этой лаборатории, преподавателю с большим опытом, за его постоянный интерес и готовность помочь. Мы также очень сердечно обращаемся за перепиской с преподавателями, которые могут обнаружить трудности или неточности в тексте.

Авторы хотели бы выразить признательность за фотографии и гравюры выдающихся химиков, с которых были взяты вырезки, включенные в текст; господам Дж. Эллиотту и Фраю, Лондон, Англия, за работы Рамзи; компании Macmillan Company за работы Дэви и Далтона, взятые из серии Century Science; компании L. E. Knott Apparatus Company, Бостон, за работы Бунзена.

АВТОРЫ

УНИВЕРСИТЕТ ШТАТА ОГАЙО

КОЛУМБУС, ОГАЙО

Содержание

ГЛАВА	СТРАНИЦА
I. ВВЕДЕНИЕ	1
II. КИСЛОРОД	13
III. ВОДОРОД	28
IV. ВОДА И ДИОКСИД ВОДОРОДА	40
V. АТОМНАЯ ТЕОРИЯ	59
VI. ХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ И РАСЧЕТЫ	68
VII. АЗОТ И РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В АТМОСФЕРЕ	78
VIII. АТМОСФЕРА	83
IX. РЕШЕНИЯ	94
X. КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ И СОЛИ; НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ	106
XI. ВАЛЕНТНОСТЬ	116
XII. СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА	122
XIII. ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	137
XIV. СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ	143
XV. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН	165
XVI. СЕМЕЙСТВО ХЛОРОВ	174
XVII. УГЛЕРОД И НЕКОТОРЫЕ ИЗ ЕГО БОЛЕЕ ПРОСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ	196
XVIII. ПЛАМЯ, ОСВЕТИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ	213
XIX. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ, АТОМНЫЕ МАССЫ, ФОРМУЛЫ	223
XX. СЕМЕЙСТВО ФОСФОРА	238
XXI. КРЕМНИЙ, ТИТАН, БОР	257
XXII. МЕТАЛЛЫ	267
XXIII. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ	274

XXIV. СЕМЕЙСТВО ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	300
XXV. СЕМЕЙСТВО МАГНИЯ	316
XXVI. СЕМЕЙСТВО АЛЮМИНИЕВЫХ	327
XXVII. СЕМЕЙСТВО ЖЕЛЕЗНЫХ	338
XXVIII. МЕДЬ, РТУТЬ И СЕРЕБРО	356
XXIX. ОЛОВО И СВИНЕЦ	370
XXX. МАРГАНЕЦ И ХРОМ	379
XXXI. ЗОЛОТОЕ И ПЛАТИНОВОЕ СЕМЕЙСТВО	390
XXXII. НЕКОТОРЫЕ ПРОСТЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	397
ИНДЕКС	421
ПРИЛОЖЕНИЕ А	На задней обложке
ПРИЛОЖЕНИЕ В	На внутренней стороне задней обложки

СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ НА ВСЮ СТРАНИЦУ

	СТРАНИЦА
АНТУАНА ЛОРАНА ЛАВУАЗЬЕ	<i>фронтиспис</i>
ДЖОЗЕФА ПРИСТЛИ	14
ДЖОНА ДАЛТОНА	60
УИЛЬЯМА РАМЗИ	82
ДМИТРИЯ ИВАНОВИЧА МЕНДЕЛЕЕВА	166
АНРИ МУАССАНА	176
СЭРА ХАМФРИ ДЭВИ	276
РОБЕРТА ВИЛЬГЕЛЬМА БУНЗЕНА	298

ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХИМИИ

ГЛАВА I

Введение

Естественные науки. Прежде чем мы продвинемся очень далеко в изучении природы, становится очевидным, что одно большое исследование должно быть разделено на ряд более

ограниченных для удобства как исследователя, так и студента. Эти более ограниченные исследования называются *естественными науками*.

Поскольку изучение природы разделено таким образом просто для удобства, а не потому, что в самой природе существует какое-либо разделение, часто случается, что различные науки очень тесно связаны, и доскональное знание любой из них предполагает значительное знакомство с несколькими другими. Таким образом, ботаник должен знать кое-что о животных так же хорошо, как и о растениях; изучающий физиологию человека должен знать кое-что о физике так же хорошо, как и о частях тела.

Тесная связь химии и физики. Физика и химия - две науки, связанные таким тесным образом, и провести точное различие между ними непросто. В общем виде можно сказать, что они оба имеют отношение скорее к неживой материи, чем к живой, и, более конкретно, к изменениям, которые может быть заставлено претерпеть такая материя. Эти изменения необходимо рассмотреть более внимательно, прежде чем можно будет дать определение этим двум наукам.

Физические изменения. Один класс изменений не сопровождается изменением состава вещества. Когда кусок угля разламывается, его куски не отличаются от исходного куска, за исключением размера. Железный стержень можно разломать на куски; его можно намагнитить; его можно нагревать до тех пор, пока он не начнет светиться; его можно расплавить. Ни одно из этих изменений не повлияло на состав железа. Куски железа, намагниченное железо, раскаленное железо, расплавленное железо - это такое же настоящее железо, каким был первоначальный стержень. Сахар можно растворить в воде, но состав ни сахара, ни воды при этом не меняется. Полученная жидкость имеет сладкий вкус сахара; более того, воду можно выпарить при нагревании, а сахар извлечь в неизменном виде. Такие изменения называются *физическими изменениями*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Физические изменения - это те, которые не влекут за собой изменения состава вещества.*

Химические изменения. Вещество может претерпевать другие изменения, при которых изменяется его состав. При сжигании куска угля образуются пепел и невидимые газы, которые полностью отличаются по составу и свойствам от исходного угля. Железный прут под воздействием влажного воздуха постепенно превращается в ржавчину, которая полностью отличается от исходного железа. При нагревании сахара образуется черная субстанция, которая не является ни сладкой, ни растворимой в воде. Такие изменения, очевидно, сильно отличаются от только что описанных физических изменений, поскольку при них образуются новые вещества вместо тех, которые претерпевают изменения. Изменения такого рода называются *химическими изменениями*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Химические изменения - это те, которые включают изменение состава вещества.*

Как отличить физические изменения от химических. Не всегда легко определить, к какому классу относится данное изменение, и многие случаи потребуют тщательного обдумывания со стороны учащегося. Во всех случаях вопрос теста заключается в том, был ли изменен состав вещества? Обычно на этот вопрос можно ответить путем изучения свойств вещества до и после изменения, поскольку изменение состава сопровождается изменением свойств. Однако в некоторых случаях только опытный наблюдатель может решить этот вопрос.

Изменения в физическом состоянии. Один класс физических изменений следует отметить с особой осторожностью, поскольку он может ввести в заблуждение. Общеизвестно, что лед при нагревании превращается в воду, а вода - в пар. Здесь мы имеем дело с тремя различными веществами — твердым льдом, жидкой водой и газообразным паром, — свойства которых сильно различаются. Химик, однако, может легко показать, что эти три тела имеют совершенно одинаковый состав, поскольку состоят из одних и тех же веществ в одинаковой пропорции. Следовательно, превращение одного из этих веществ в другое является физическим изменением. Многие другие вещества могут при подходящих условиях превращаться из твердых в жидкие или из жидкостей в газы без изменения состава. Таким образом, масло и воск будут плавиться при нагревании; спирт и бензин испарятся при контакте с воздухом. *Три состояния — твердое, жидкое и газообразное — называются тремя физическими состояниями материи.*

Физические и химические свойства. Многие свойства вещества можно отметить, не вызывая химических изменений в веществе, и поэтому они называются его *физическими свойствами*. Среди них его физическое состояние, цвет, запах, вкус, размер, форма, вес. Другие свойства обнаруживаются только, когда вещество подвергается химическим изменениям. Это называется его *химическими свойствами*. Таким образом, мы обнаруживаем, что уголь горит на воздухе, порох взрывается при воспламенении, молоко скисает при контакте с воздухом.

Определение физики и химии. Теперь можно провести общее различие между физикой и химией.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Физика - это наука, которая имеет дело с теми изменениями в материи, которые не связаны с изменением состава.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Химия - это наука, которая занимается теми изменениями в веществе, которые действительно влекут за собой изменение состава.*

Во всех изменениях есть два фактора. Во всех изменениях, которым может подвергаться материя, будь то физических или химических, необходимо принимать во внимание два фактора, а именно, *энергию и материю*.

Энергия. Общеизвестно, что определенные тела обладают способностью выполнять работу. Таким образом, вода, падающая с высоты на водяное колесо, вращает колесо и таким образом выполняет работу мельниц. Намагниченное железо притягивает железо к себе, и движение железа по направлению к магниту можно заставить выполнять работу. При сжигании угля двигатель приводится в движение и перевозит груженные вагоны с места на место. Когда тело обладает такой способностью выполнять работу, говорят, что оно обладает энергией.

Закон сохранения энергии. Тщательные эксперименты показали, что когда одно тело разделяется со своей энергией, энергия не разрушается, а передается другому телу или системе тел. Точно так же, как энергия не может быть уничтожена, ее также нельзя создать. Если одно тело получает определенное количество энергии, какое-то другое тело теряет эквивалентное количество. Эти факты суммируются в законе сохранения энергии, который можно сформулировать следующим образом: *Хотя энергия может быть преобразована из одной формы в другую, она не может быть создана или уничтожена.*

Преобразования энергии. Хотя энергию нельзя ни создать, ни уничтожить, очевидно, что она может принимать множество различных форм. Таким образом, падающая вода может вращать электрогенератор и вырабатывать электрический ток. Таким образом, энергия, теряемая падающей водой, преобразуется в энергию электрического тока. Это, в свою очередь, может быть преобразовано в энергию движения, как при использовании тока для приведения в движение автомобилей, или в энергию тепла и света, как при использовании его для обогрева и освещения автомобилей. Опять же, энергия угля может быть преобразована в энергию тепла, а затем и движения, как при использовании его в качестве топлива в паровых двигателях.

Поскольку энергия, которой обладает уголь, становится доступной только тогда, когда уголь подвергается химическому изменению, ее иногда называют *химической энергией*. Именно эта форма энергии особенно интересует нас при изучении химии.

Материя. Материю можно определить как то, что занимает пространство и обладает весом. Подобно энергии, материя может часто переходить из одной формы в другую; и поскольку при этих преобразованиях все другие физические свойства вещества, за исключением веса, вероятно, изменятся, возникает вопрос, меняется ли также вес? Тщательные эксперименты показали, что это не так. Вес продуктов, образующихся при любом изменении вещества, всегда равен весу веществ, претерпевающих изменения.

Закон сохранения материи. Только что изложенную важную истину часто называют законом сохранения материи, и этот закон можно кратко сформулировать так: *материю нельзя ни создать, ни уничтожить, хотя ее можно преобразовать из одной формы в другую.*

Классификация материи. На первый взгляд кажется, что разнообразию материи, из которой состоит мир, нет предела. Для удобства изучения мы можем классифицировать все эти разновидности по трем разделам, а именно: *механические смеси, химические соединения и элементы.*

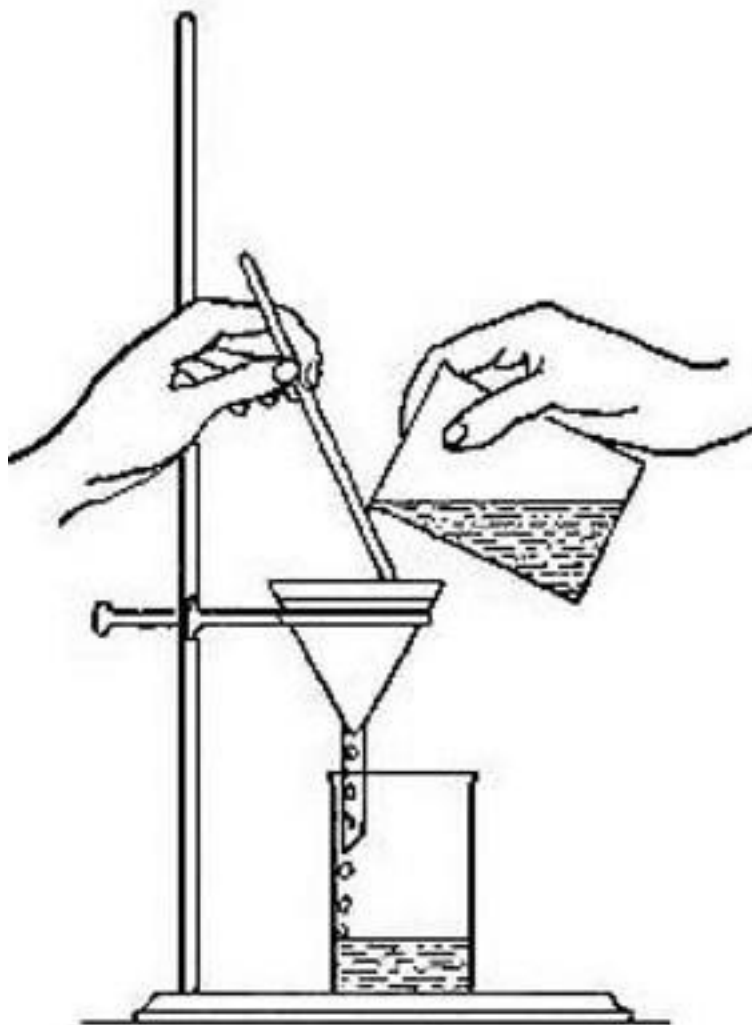


Рис. 1

Механические смеси. Если тщательно перемешать равные количества поваренной соли и железных опилок, получается продукт, который, судя по его внешнему виду, является новым веществом. Однако, если присмотреться к нему повнимательнее, то окажется, что это всего лишь смесь соли и железа, каждое из которых сохраняет свои особые свойства. По вкусу смесь напоминает соль; видны частицы железа и определяется их зернистый характер. Магнит, втираемый в смесь, вытягивает железо так, как если бы соли там не было. С другой стороны, соль можно довольно легко отделить от железа. Таким образом, если несколько граммов смеси поместить в пробирку, а пробирку наполовину наполнить водой и тщательно встряхнуть, соль растворится в воде. Затем частицы железа можно отфильтровать из жидкости, вылив всю смесь на лист фильтровальной бумаги, сложенный таким образом, чтобы он помещался внутри воронки (рис. 1). Бумага сохраняет твердое вещество, но позволяет прозрачной жидкости, известной как *фильтрат*, стекать через нее. Частицы железа, оставшиеся на фильтровальной бумаге, будут идентичны исходному железу. Соль можно извлечь из фильтрата путем выпаривания воды. Для этого фильтрат переливают в небольшую выпарную емкость и слегка нагревают (рис. 2) до тех пор, пока вода не исчезнет или *не испарится*. Твердое вещество, оставшееся в посуде, во всех отношениях идентично исходной соли. Таким образом, и железо, и соль были восстановлены в их первоначальном состоянии. Очевидно, что при трении соли и железа друг о друга не образовалось нового вещества. Продукт называется *механической*

смесью. Такие смеси очень распространены в природе, и почти все минералы, пески и почвы являются примерами веществ этого класса. Сразу становится очевидным, что не существует закона, регулирующего состав механической смеси, и вряд ли две смеси будут иметь точно такой же состав. Ингредиенты механической смеси обычно можно разделить механическими средствами, такими как просеивание, сортировка, магнитное притяжение или путем растворения одного компонента и оставления другого неизменным.

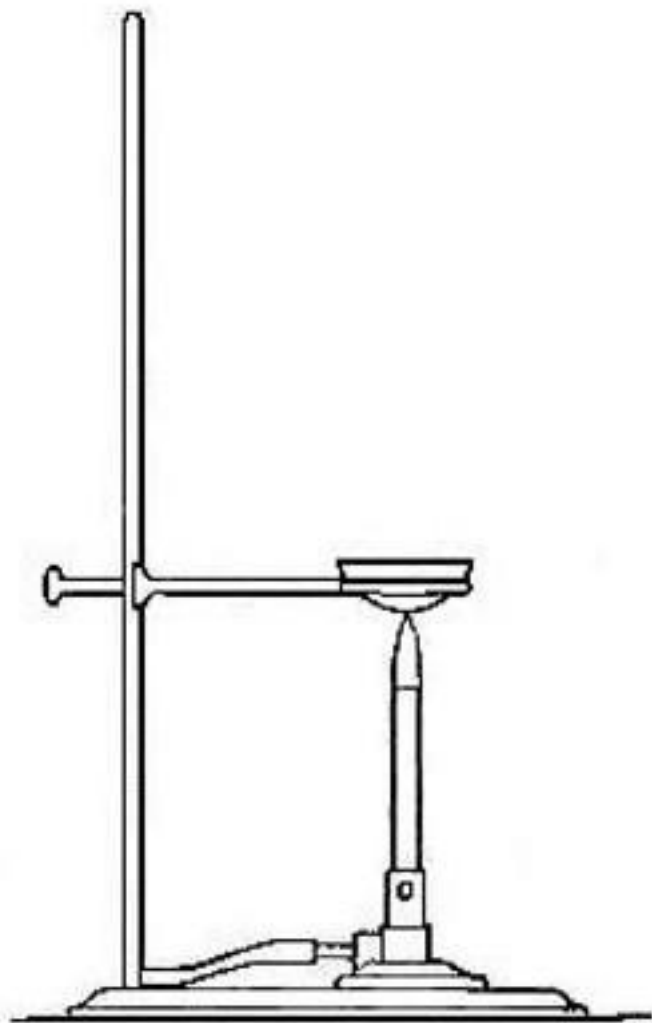


Рис. 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Механическая смесь - это смесь, в которой компоненты сохраняют свои первоначальные свойства, поскольку при их соединении не произошло никакого химического воздействия.*

Химические соединения. Если тщательно растереть железные опилки и порошкообразную серу в ступке, получится желтовато-зеленое вещество. Это можно легко принять за новое тело; но, как и в случае с железом и солью, ингредиенты можно легко разделить. Магнит вытягивает железо. Вода не растворяет серу, но это делают другие жидкости, как, например, жидкость под названием сероуглерод. При обработке смеси сероуглеродом железо остается неизменным, и серу можно снова получить после отфильтровывания железа путем выпаривания жидкости. Таким образом, это вещество представляет собой механическую смесь.

Если теперь новую порцию смеси поместить в сухую пробирку и осторожно нагреть в пламени горелки Бунзена, как показано на рис. 3, произойдет разительная перемена. В какой-то момент смесь начинает светиться, и свечение быстро распространяется по всей массе. Если теперь разбить пробирку и исследовать продукт, то окажется, что это твердое, черное, хрупкое вещество, никоим образом не напоминающее железо или серу. Магнит больше не притягивает его; сероуглерод не растворяет в нем серу. Это новое вещество с новыми свойствами, полученное в результате химического соединения железа и серы и называемое сульфидом железа. Такие вещества называются *химическими соединениями* и отличаются от механических смесей тем, что вещества, из которых они состоят, теряют свои собственные характерные свойства. Позже мы увидим, что они различаются еще и тем, что состав химического соединения никогда не меняется.

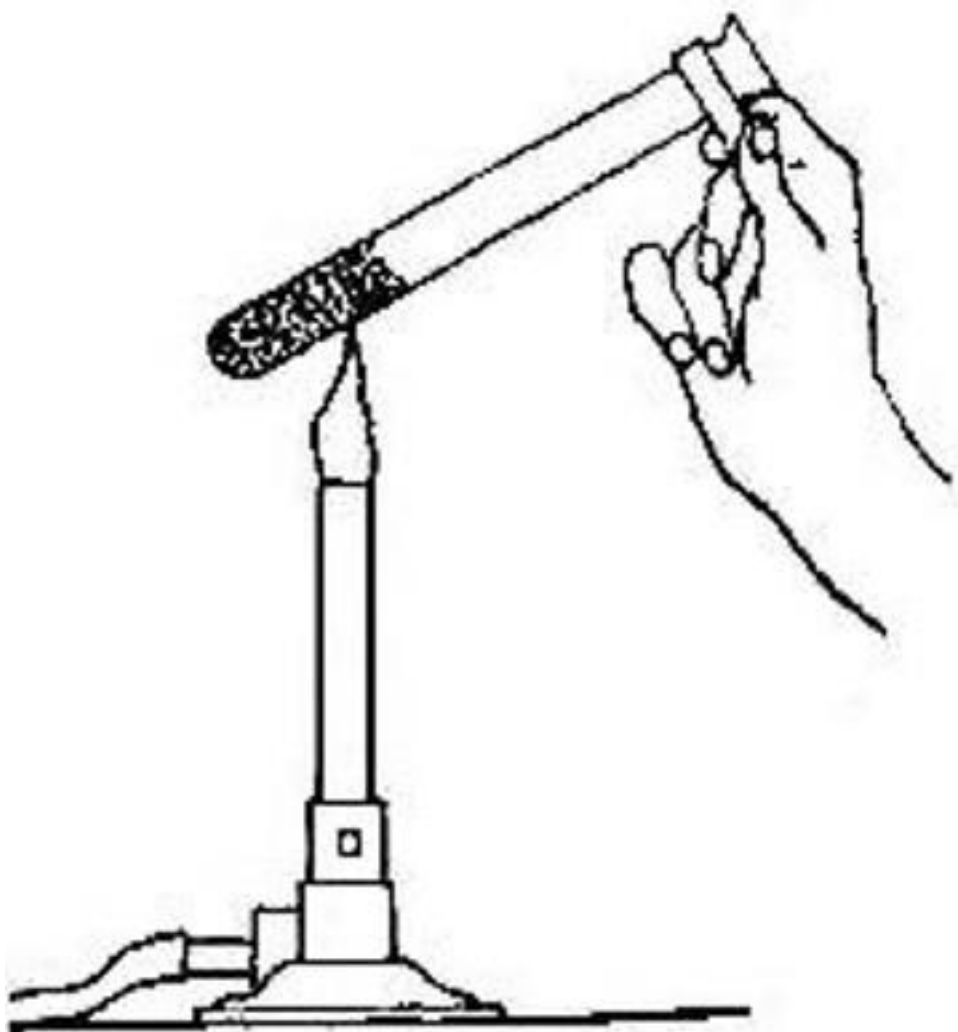


Рис. 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Химическое соединение - это вещество, составляющие которого утратили свои собственные характерные свойства и которые могут быть разделены только химическим изменением.*

Элементы. Было замечено, что сульфид железа состоит из двух совершенно разных веществ — железа и серы. Возникает вопрос, содержат ли эти вещества, в свою очередь, другие вещества,

то есть являются ли они также химическими соединениями? Химики пытались разложить их самыми разными способами, но все их усилия потерпели неудачу. Вещества, которые сопротивлялись всем попыткам разложить их на другие вещества, называются *элементами*. Не всегда легко доказать, что данное вещество действительно является элементом. Какой-то еще не опробованный способ может оказаться успешным при разложении его на другие более простые формы материи, и тогда предполагаемый элемент окажется сложным. Вода, известь и многие другие известные соединения когда-то считались элементами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Элемент - это вещество, которое не может быть разделено на более простые вещества никакими известными способами.*

Виды материи. Хотя материя была сгруппирована в три класса с целью изучения, будет очевидно, что на самом деле существует всего два различных вида материи, а именно соединения и элементы. Механическая смесь не является третьим отдельным видом материи, но состоит из различных количеств либо соединений, либо элементов, либо и того и другого.

Алхимия. В старину считалось, что можно найти какой-то способ превращения одного элемента в другой, и было приложено множество усилий для осуществления этого преобразования. Большая часть этих усилий была направлена на превращение обычных металлов в золото, и было описано множество причудливых способов сделать это. Химиков того времени называли *алхимиками*, а искусство, которым они занимались, называлось *алхимией*. Алхимики постепенно пришли к убеждению, что единственный способ, которым обычные металлы могут быть превращены в золото, - это чудесная сила волшебного вещества, которое они называли *философским камнем*, которое совершит это превращение простым прикосновением и вдобавок подарит вечную молодость своему счастливому обладателю. Никто никогда не находил такого камня, и никому не удавалось превратить один металл в другой.

Количество элементов. Количество веществ, которые в настоящее время считаются элементами, невелико — всего около восьмидесяти. Многие из них редки, и очень немногие из них составляют значительную долю материалов в земной коре. Кларк дает следующую оценку состава земной коры:

Кислород	47,0%	Кальций	3,5%
Кремний	27,9	Магний	2,5
Алюминий	8,1	Натрий	2,7
Железо	4,7	Калий	2,4
Другие элементы		1,2%	

Полный список элементов приведен в Приложении. В этом списке звездочкой отмечены наиболее распространенные элементы. Нет необходимости изучать более трети от общего количества элементов, чтобы получить очень хорошие знания по химии.

Физическое состояние элементов. Около десяти элементов при обычных температурах представляют собой газы. Два — ртуть и бром - являются жидкостями. Все остальные являются твердыми веществами, хотя их температура плавления варьируется в широких пределах, от

цезия, который плавится при 26 °, до элементов, которые не плавятся, кроме как при сильном нагреве электрической печи.

Возникновение элементов. Сравнительно небольшое количество элементов встречается в природе в виде несвязанных веществ, большинство из них встречается в форме химических соединений. Когда элемент встречается сам по себе, как в случае с золотом, мы говорим, что он встречается в *свободном состоянии* или *самородном*; когда он соединяется с другими веществами в форме соединений, мы говорим, что он встречается в *объединенном состоянии* или в *комбинации*. В последнем случае обычно мало что известно о соединении, позволяющем предположить, что в нем присутствует элемент; поскольку мы видели, что элементы теряют свои собственные специфические свойства, когда они вступают в комбинацию с другими элементами. Например, никто бы никогда не заподозрил, что красноватая, землистого вида железная руда содержит железо.

Названия элементов. Названия, данные элементам, выбирались множеством различных способов. (1) Некоторые названия очень старые, и их первоначальное значение неясно. Такими названиями являются железо, золото и медь. (2) Многие названия указывают на некоторые поразительные физические свойства элемента. Название "бром", например, происходит от греческого слова, означающего "зловоние" и относящегося к чрезвычайно неприятному запаху вещества. Название йод происходит от слова, означающего фиолетовый, что указывает на красивый цвет паров йода. (3) Некоторые названия указывают на выдающиеся химические свойства элементов. Таким образом, азот означает продуцент селитры, азот является составной частью селитры. Водород означает водообразователь, что указывает на его присутствие в воде. Аргон означает ленивый или инертный, элемент назван так из-за своей неактивности. (4) Другие элементы названы по странам или населенным пунктам, как германий и скандий.

Символы. При указании элементов, содержащихся в соединениях, неудобно использовать такие длинные названия, и поэтому химики приняли систему сокращений. Эти сокращения известны как *символы*, каждый элемент имеет отличительный символ. (1) Иногда для обозначения элемента достаточно начальной буквы названия. Таким образом, I означает йод, C - углерод. (2) Обычно к символу необходимо добавить какую-либо другую характерную букву, поскольку несколько названий могут начинаться с одной и той же буквы. Таким образом, C означает углерод, Cl - хлор, Cd - кадмий, Ce - церий, Cb - колумбий. (3) Иногда этот символ является сокращением старого латинского названия. Таким образом, Fe (ferrum) обозначает железо, Cu (cuprum), медь, Au (aurum), золото. Символы включены в список элементов, приведенный в Приложении. Они станут привычными благодаря постоянному использованию.

Химическое сродство - причина химического соединения. Фактор, который заставляет вещества соединяться и который удерживает их вместе при соединении, называется *химическим сродством*. Эксперименты, описанные в этой главе, однако, показывают, что для осуществления химического действия часто необходимо нагревание. Необходимо четко проводить различие между причиной, вызывающей химическое действие, и обстоятельствами, благоприятствующими ему. Химическое сродство всегда является причиной химического соединения. Многие факторы могут сделать возможным действие химического сродства, преодолевая обстоятельства, стоящие на его пути. Среди этих факторов тепло, свет и электричество. Как правило, раствор также способствует взаимодействию двух веществ.

Иногда эти факторы могут преодолевать химическое притяжение и, таким образом, вызывать разложение соединения.

УПРАЖНЕНИЯ

1. К какому классу изменений относятся следующие? (a) таяние льда; (b) скисание молока; (c) горение свечи; (d) взрыв пороха; (e) коррозия металлов. Какой тестовый вопрос должен быть применен в каждом из вышеперечисленных случаев?
 2. Приведите два дополнительных примера (a) химических изменений; (b) физических изменений.
 3. Всегда ли химическое изменение сопровождается физическим изменением? Всегда ли физическое изменение сопровождается химическим изменением?
 4. Приведите две или более характеристики химического изменения.
 5. (a) Когда вода определенного веса замерзает, поглощает ли она тепло или выделяет его? (b) Когда образующийся лед тает, общее тепловыделение такое же или отличается от тепловыделения при замораживании?
 6. Приведите по три примера каждого из следующих: (a) механические смеси; (b) химические соединения; (c) элементы.
 7. Укажите происхождение названий следующих элементов: торий, галлий, селен, уран. (Обратитесь к словарю.)
 8. Приведите примеры химических изменений, которые происходят под действием тепла, света и электричества.
-

ГЛАВА II

КИСЛОРОД

История. Открытие кислорода обычно приписывают английскому химику Пристли, который в 1774 году получил этот элемент путем нагревания соединения ртути и кислорода, известного как красный оксид ртути. Однако вполне вероятно, что шведский химик Шееле ранее получил его, хотя отчет о его экспериментах был опубликован только в 1777 году. Название "кислород" означает "кислотообразователь". Это название элементу дал французский химик Лавуазье, поскольку он считал, что все кислоты обязаны своими характерными свойствами присутствию кислорода. Теперь мы знаем, что эта точка зрения неверна.

Возникновение. Кислород, безусловно, самый распространенный из всех элементов. Он встречается как в свободном, так и в комбинированном состоянии. В свободном состоянии он содержится в воздухе, в 100 объемах сухого воздуха содержится около 21 объема кислорода. В соединенном состоянии он образует восемь девятых воды и почти половину горных пород, составляющих земную кору. Он также является важным компонентом соединений, из которых

состоят ткани растений и животных; например, около 66% по весу человеческого тела составляет кислород.

Подготовка. Хотя кислород встречается в атмосфере в свободном состоянии, его отделение от азота и других газов, с которыми он смешивается, является настолько сложным делом, что в лабораторных условиях было сочтено более удобным получать его из его соединений. Наиболее важными лабораторными методами являются следующие:

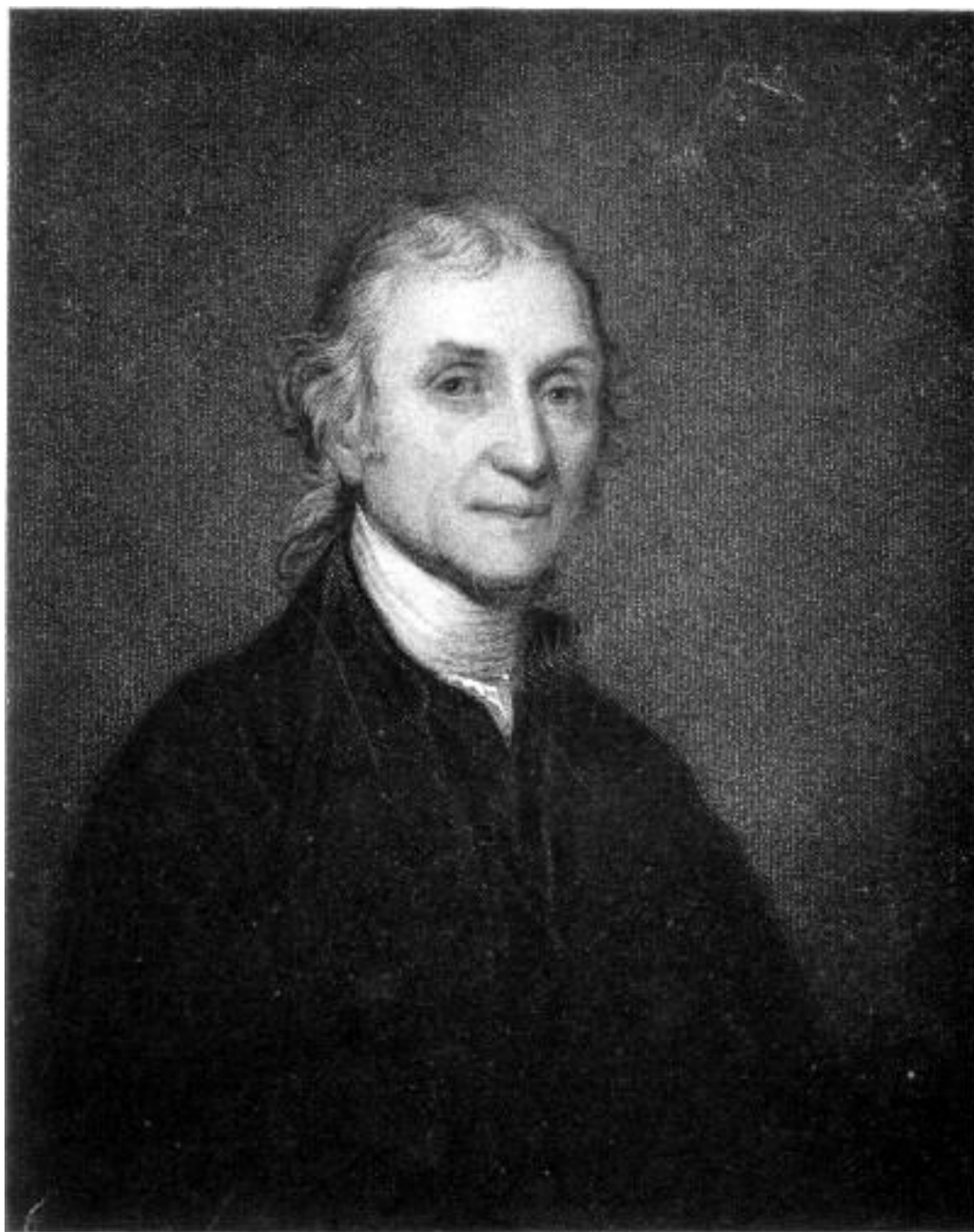
1. *Приготовление из воды.* Вода представляет собой соединение, состоящее на 11,18% из водорода и на 88,82% из кислорода. Ее легко разделить на эти составляющие, пропустив через нее электрический ток в подходящих условиях. Процесс будет описан в главе, посвященной воде. Хотя этот метод приготовления прост, он неэкономичен.

2. *Получение из оксида ртути.* Этот метод представляет интерес, поскольку именно он привел к открытию кислорода. Оксид, состоящий на 7,4% из кислорода и на 92,6% из ртути, помещают в небольшую стеклянную пробирку и нагревают. Таким образом, соединение разлагается на ртуть, которая собирается по бокам стеклянной трубки, образуя серебристое зеркало, и кислород, который, будучи газом, выходит из трубки. О присутствии кислорода можно судить, поджигая конец шины, гася пламя и поднося тлеющий уголь к устью трубки. Кислород вызывает вспыхивание тлеющего угля.

Аналогичным образом кислород может быть получен из его соединений с некоторыми другими элементами. Таким образом, диоксид марганца, черное соединение марганца и кислорода, при нагревании примерно до 700 ° теряет треть своего кислорода, в то время как диоксид бария при нагревании теряет половину своего кислорода.

3. *Препарат из хлората калия (обычный лабораторный метод).* Хлорат калия представляет собой белое твердое вещество, которое состоит из 31,9% калия, 28,9% хлора и 39,2% кислорода. При нагревании он подвергается ряду изменений, в результате которых весь кислород окончательно высвобождается, оставляя соединение калия и хлора, называемое хлоридом калия. Изменение может быть представлено следующим образом:

/ калий \ (калий /kalium \ (калий
{хлор } хлорат) = { } хлорид) + кислород
\ кислород / \ хлор /



ДЖОЗЕФ ПРИСТЛИ

(англ.) (1733-1804)

Школьный учитель, теолог, философ, ученый; друг Бенджамина Франклина; первооткрыватель кислорода; защитник теории флогистона; первым применил ртуть в пневматическом желобе, с помощью которого он впервые выделил в газообразной форме соляную кислоту, диоксид серы и аммиак

Выделение кислорода начинается примерно при 400°C . Однако было обнаружено, что если хлорат калия смешать примерно с одной четвертой части диоксида марганца по весу, кислород выделяется при гораздо более низкой температуре. Точно неизвестно, как именно диоксид

марганца приводит к такому результату. Количество кислорода, получаемого из данного веса хлората калия, в точности одинаково независимо от того, присутствует диоксид марганца или нет. Насколько можно определить, диоксид марганца не претерпевает никаких изменений.

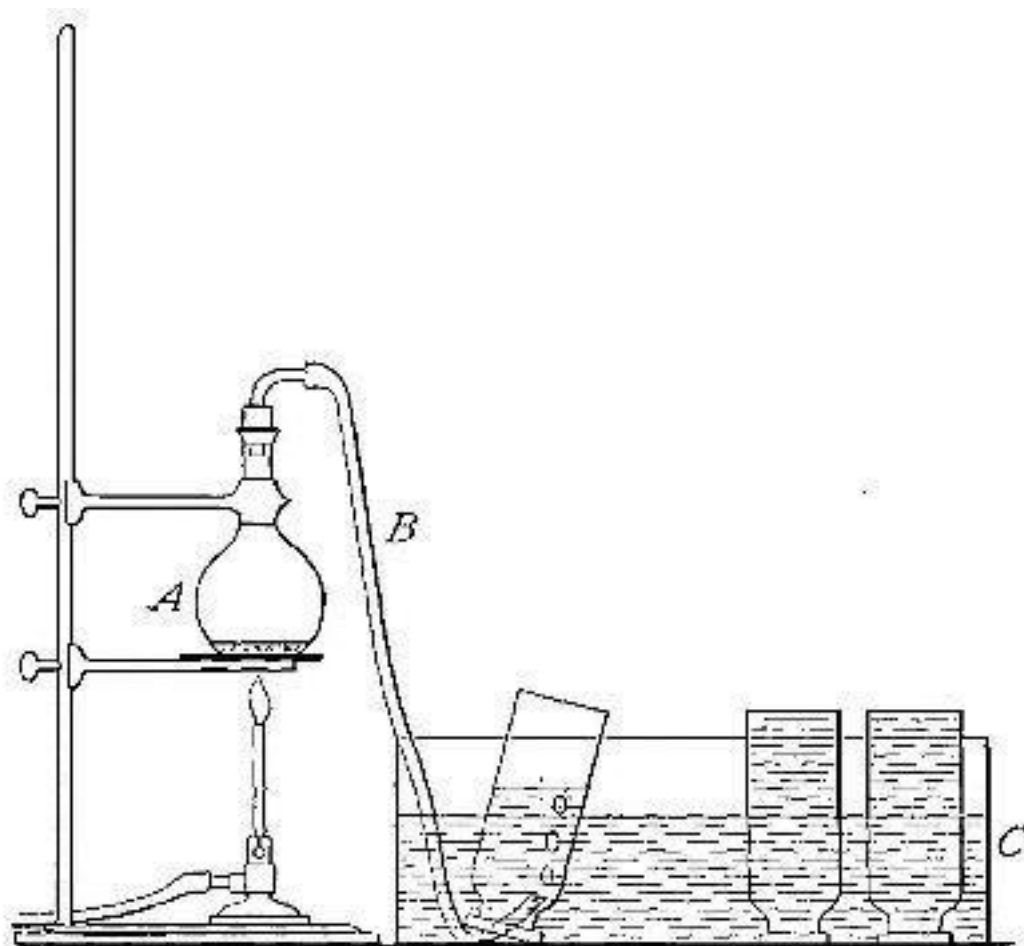


Рис. 4

Инструкции по приготовлению кислорода. Способ получения кислорода из хлората калия показан на прилагаемой схеме (рис. 4). Смесь, состоящую из одной части диоксида марганца и четырех частей хлората калия, помещают в колбу *A* и осторожно нагревают. Кислород выделяется и выходит через трубку *B*. Его собирают, поднося конец трубки к горлышку бутылки, полностью заполненной водой, и переворачивают в сосуде с водой, как показано на рисунке. Газ поднимается в бутылке и вытесняет воду. При приготовлении больших количеств кислорода стеклянную колбу часто заменяют медной ретортой (рис. 5).

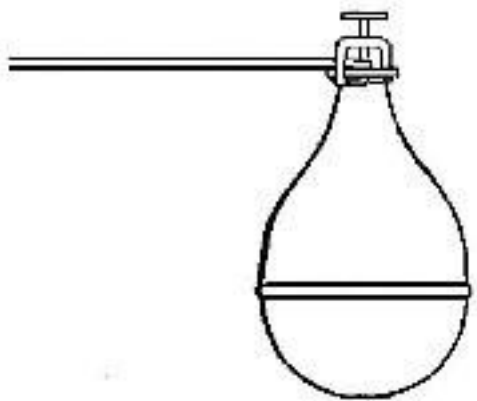


Рис. 5

При получении кислорода из хлората калия и диоксида марганца используемые материалы должны быть чистыми, в противном случае может произойти сильный взрыв. Чистоту материалов проверяют путем нагревания небольшого количества смеси в пробирке.

Сбор газов. Метод, используемый для сбора кислорода, иллюстрирует общий метод, используемый для сбора таких газов, которые нерастворимы в воде или почти нерастворимы. Сосуд С (рис. 4), содержащий воду, в которой переворачиваются бутылки, называется *пневматическим желобом*.

Коммерческие методы получения. Кислород теперь можно приобрести и хранить под большим давлением в прочных стальных баллонах (рис. 6). Его готовят либо путем нагревания смеси хлората калия и диоксида марганца, либо путем отделения его от азота и других газов, с которыми он смешивается в атмосфере. Методы, используемые для осуществления такого разделения, будут описаны в последующих главах.



Рис. 6

Физические свойства. Кислород - газ без цвета, запаха и вкуса, немного тяжелее воздуха. Один литр его, измеренный при температуре 0° и под давлением в одну атмосферу, весит 1,4285 г., в то время как при аналогичных условиях один литр воздуха весит 1,2923 г. Он лишь слабо растворим в воде. Кислород, как и другие газы, может быть сжижен путем приложения очень большого давления к сильно охлажденному газу. При снижении давления жидкий кислород снова переходит в газообразное состояние, поскольку его температура кипения при обычном атмосферном давлении составляет $-182,5^{\circ}$.

Химические свойства. При обычных температурах кислород химически не очень активен. На большинство веществ он либо вообще не воздействует, либо действует настолько медленно, что не замечается. Однако при более высоких температурах он очень активен и соединяется непосредственно с большинством элементов. Эту активность можно проявить, нагревая различные вещества до тех пор, пока они просто не воспламятся, а затем помещая их в сосуды с газом, когда они будут гореть с большим блеском. Таким образом, раскаленная шина, помещенная в банку с кислородом, вспыхивает пламенем. Сера горит на воздухе с очень слабым пламенем и слабым светом; однако в кислороде пламя увеличивается в размерах и яркости. Вещества, которые легко горят на воздухе, такие как фосфор, с ослепительной

яркостью горят в кислороде. Даже вещества, которые с большим трудом горят на воздухе, такие как железо, легко горят в кислороде.

Сгорание вещества в кислороде происходит из-за быстрого соединения вещества или составляющих его элементов с кислородом. Таким образом, при сгорании серы и кислород, и сера исчезают как таковые, и образуется их соединение, представляющее собой невидимый газ, имеющий характерный запах горящей серы. Аналогично, фосфор при горении образует белое твердое соединение фосфора и кислорода, в то время как железо образует красновато-черное соединение железа и кислорода.

Окисление. Термин *окисление* применяется к химическому изменению, которое происходит, когда вещество или одна из его составных частей соединяется с кислородом. Этот процесс может происходить быстро, как при горении фосфора, или медленно, как при окислении (или ржавлении) железа под воздействием воздуха. Он всегда сопровождается выделением тепла. Количество тепла, выделяющегося при окислении определенного веса любого данного вещества, всегда одно и то же и полностью не зависит от скорости процесса. Если окисление происходит медленно, то тепло выделяется настолько медленно, что его трудно обнаружить. Однако, если окисление происходит быстро, тепло выделяется за такой короткий промежуток времени, что вещество может раскалиться добела или вспыхнуть пламенем.

Горение; температура растопки. Когда окисление происходит настолько быстро, что выделяемого тепла достаточно для того, чтобы вещество начало тлеть или вспыхнуло пламенем, этот процесс называется *горением*. Для того чтобы любое вещество могло гореть, необходимо, чтобы оно было нагрето до определенной температуры, известной как *температура растопки*. Эта температура сильно варьируется для разных тел, но всегда является определенной для одного и того же тела. Таким образом, температура воспламенения фосфора намного ниже, чем у железа, но для каждого из них она определенная. Когда какую-либо часть вещества нагревают до тех пор, пока оно не начнет гореть, горение будет продолжаться без дальнейшего приложения тепла, при условии, что тепла, выделяемого в процессе, достаточно для доведения других частей вещества до температуры растопки. С другой стороны, если выделяемого тепла недостаточно для поддержания температуры растопки, горение прекращается.

Оксиды. Соединения, образующиеся при окислении любого элемента, называются *оксидами*. Таким образом, при сгорании серы, фосфора и железа образующиеся соединения называются соответственно оксидом серы, оксидом фосфора и оксидом железа. Таким образом, в общем случае, *оксид представляет собой соединение кислорода с другим элементом*. Известно очень много веществ этого класса; фактически, были получены оксиды всех распространенных элементов, за исключением оксидов фтора и брома. Некоторые из них являются известными соединениями. Вода, например, представляет собой оксид водорода, а известь - оксид металлического кальция.

Продукты сгорания. Конкретные оксиды, образующиеся при сгорании любого вещества, называются *продуктами сгорания* этого вещества. Таким образом, оксид серы является продуктом сгорания серы; оксид железа является продуктом сгорания железа. Очевидно, что продукты сгорания любого вещества должны весить больше исходного вещества, причем увеличение веса соответствует количеству кислорода, поглощаемого в процессе горения. Например, при сгорании железа образующийся оксид железа весит больше, чем исходное железо.

В некоторых случаях продуктами горения являются невидимые газы, так что вещество, подвергающееся горению, по-видимому, разрушается. Таким образом, когда свеча горит, она сгорает, и, насколько может судить глаз, при горении ничего не образуется. Однако то, что образуются невидимые газы и что их вес больше веса свечи, может быть показано следующим экспериментом.

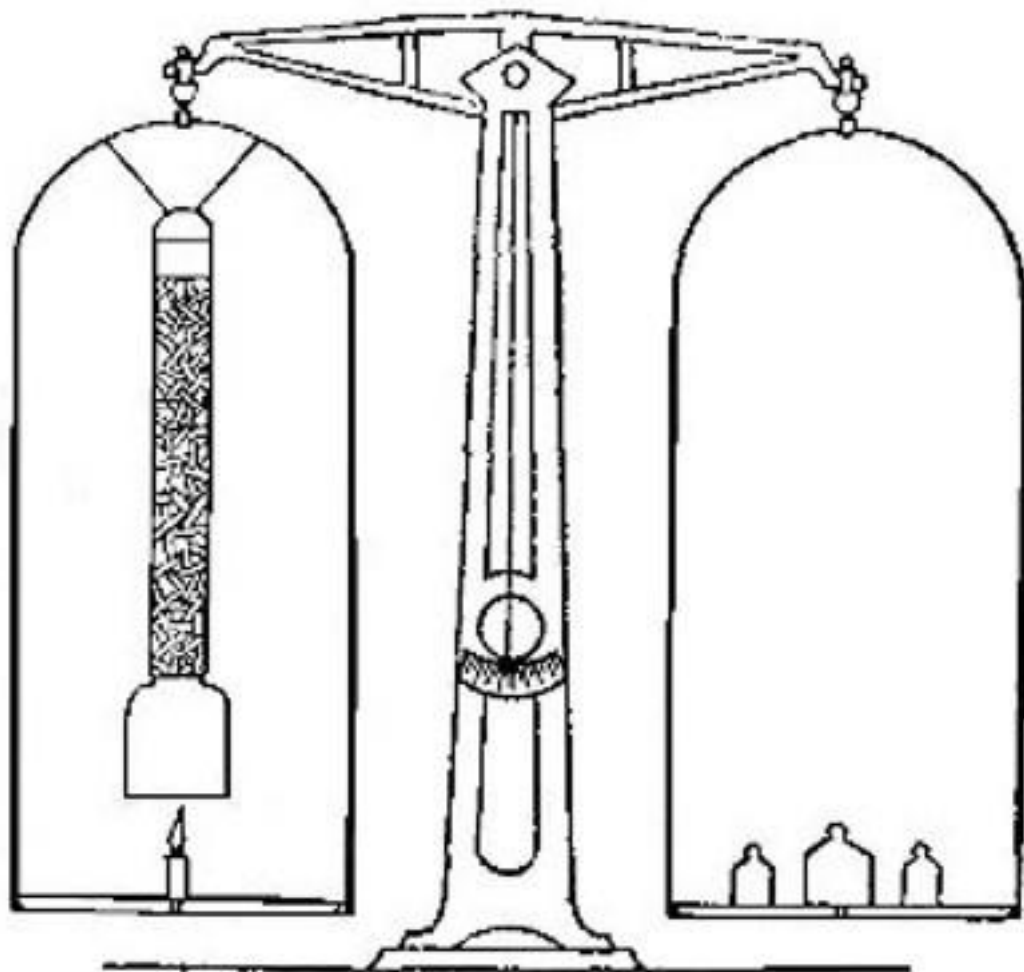


Рис. 7

Дымоход лампы заполняется частицами соединения, известного как гидроксид натрия (каустическая сода), и подвешивается к балке весов, как показано на рис. 7. Кусок свечи помещают на чашу весов так, чтобы фитиль находился чуть ниже дымохода, и выравнивают чашу весов, добавляя груз на другую чашу. Затем свечу зажигают. Образующиеся продукты проходят через дымоход и поглощаются гидроксидом натрия. Хотя свеча догорает, поддон, на котором она лежит, медленно опускается, показывая, что горение сопровождается увеличением веса.

Сгорание на воздухе и в кислороде. Сгорание на воздухе и в кислороде отличается только скоростью, образующиеся продукты абсолютно одинаковы. То, что в первом случае процесс должен протекать менее быстро, легко понять, поскольку воздух состоит лишь примерно на одну пятую из кислорода, а остальные четыре пятых составляют инертные газы. Мало того, что доступно меньше кислорода, но и большая часть тепла поглощается при повышении

температуры инертных газов, окружающих вещество, подвергающееся сгоранию, и, следовательно, температура, достигаемая при сгорании, меньше.

Флогистонная теория горения. Французский химик Лавуазье (1743-1794), давший кислороду его название, был первым, кто показал, что горение происходит за счет соединения с кислородом. До него предполагалось, что горение происходит из-за присутствия вещества или принципа, называемого *флогистоном*. Считалось, что одно вещество более горючее, чем другое, потому что в нем содержится больше флогистона. Например, считалось, что уголь очень богат флогистоном. Пепел, оставшийся после сгорания, не будет гореть, потому что весь флогистон улетучился. Если бы флогистон можно было каким-либо образом восстановить, вещество снова стало бы горючим. Хотя эта точка зрения кажется нам абсурдной в свете наших нынешних знаний, раньше она пользовалась всеобщим признанием. Открытие кислорода побудило Лавуазье исследовать этот предмет, и с помощью своих экспериментов он пришел к истинному объяснению горения. Открытие кислорода вместе с той ролью, которую он играет в процессе горения, обычно рассматривается как самое важное открытие в истории химии. Это ознаменовало начало нового периода в развитии науки.

Горение в широком смысле. Согласно приведенному выше определению, для горения необходимо присутствие кислорода. Однако этот термин иногда используется в более широком смысле для обозначения любого химического изменения, сопровождающегося выделением тепла и света. Таким образом, железо и сера, или водород и хлор, при определенных условиях соединяются так быстро, что выделяется свет, и это действие называется горением. Однако всякий раз, когда горение происходит на воздухе, это процесс окисления.

Самовозгорание. Температура, достигаемая при данном химическом воздействии, таком как окисление, зависит от скорости, с которой протекает реакция. Эта скорость обычно увеличивается за счет повышения температуры веществ, участвующих в действии.

Когда медленное окисление происходит в таких условиях, при которых выделяемое тепло не теряется при отводе, температура вещества, подвергающегося окислению, повышается, а это, в свою очередь, ускоряет скорость окисления. Повышение температуры может продолжаться таким образом до тех пор, пока не будет достигнута температура воспламенения вещества, когда начнется горение. Горение, происходящее таким образом, называется *самовозгоранием*.

Некоторые масла, такие как льняное масло, используемое в красках, медленно окисляются при обычных температурах, и нередко причиной пожаров является самовозгорание промасленных тряпок. Известно, что самовозгорание сена приводит к возгоранию амбаров. Было обнаружено, что горят кучи угля, хотя самовозгорание было единственным возможным объяснением.

Важность кислорода. 1. Кислород необходим для жизни. Среди живых организмов только определенные мельчайшие формы растений могут существовать без него. В процессе дыхания воздух поступает в легкие, где определенное количество кислорода поглощается кровью. Затем он разносится по всем частям тела, окисляя изношенные ткани и превращая их в вещества, которые могут быть легко выведены из организма. Тепло, выделяемое при этом окислении, является источником тепла организма. Небольшое количество кислорода, которое вода растворяет из воздуха, поддерживает все разнообразные формы водных животных.

2. Кислород также необходим для распада. Процесс распада на самом деле является разновидностью окисления, но он будет происходить только в присутствии определенных мельчайших форм жизни, известных как бактерии. Точно неизвестно, как они способствуют окислению. В результате этого процесса мертвые продукты животной и растительной жизни, которые скапливаются на поверхности земли, медленно окисляются и таким образом превращаются в безвредные вещества. Таким образом, кислород действует как отличный очищающий агент.

3. Кислород также используется при лечении определенных заболеваний, при которых пациент не в состоянии вдохнуть достаточное количество воздуха для поступления необходимого количества кислорода.

ОЗОН

Подготовка. При прохождении электрических искр через кислород или воздух небольшой процент кислорода превращается в вещество, называемое *озоном*, которое по своим свойствам сильно отличается от кислорода. Такое же изменение также может быть вызвано определенными химическими процессами. Таким образом, если несколько кусочков фосфора поместить в бутылку и частично залить водой, то вскоре в воздухе, содержащемся в бутылке, может быть обнаружено присутствие озона. Превращение кислорода в озон сопровождается изменением объема, при этом 3 объема кислорода образуют 2 объема озона. Если полученный озон нагреть примерно до 300 °, то происходит обратное превращение, при котором 2 объема озона преобразуются обратно в 3 объема кислорода. Возможно, что в атмосфере присутствуют следы озона, хотя его присутствие там не было определено доказано, поскольку тесты, ранее использовавшиеся для его обнаружения, оказались ненадежными.

Свойства. При обычном приготовлении озон смешивают с большим избытком кислорода. Однако возможно отделить озон и, таким образом, получить его в чистом виде. Полученный таким образом газ имеет характерный запах, характерный для работающих электрических машин. При воздействии на него большого давления и низкой температуры газ конденсируется в голубоватую жидкость, кипящую при температуре -119°. В несмешанном состоянии с другими газами озон очень взрывоопасен, превращаясь обратно в кислород с выделением тепла. Его химические свойства аналогичны свойствам кислорода, за исключением того, что он гораздо более активен. Воздух или кислород, содержащий небольшое количество озона, в настоящее время используется вместо кислорода в некоторых производственных процессах.

Разница между кислородом и озоном. Эксперименты показывают, что при превращении кислорода в озон никакие другие вещества не добавляются к кислороду и не удаляются из него. Тогда возникает вопрос, как мы можем объяснить разницу в их свойствах? Следует помнить, что при всех изменениях мы должны принимать во внимание *энергию* а также *материю*. Изменяя количество энергии в веществе, мы меняем его свойства. То, что кислород и озон содержат разное количество энергии, может быть продемонстрировано несколькими способами; например, тем фактом, что превращение озона в кислород сопровождается выделением тепла. Прохождение электрических искр через кислород каким-то образом изменило энергетическое содержание элемента, и таким образом он приобрел новые свойства. *Следовательно, кислород и озон следует рассматривать как идентичные в том, что касается вида вещества, из которого они состоят. Их различные свойства обусловлены различным содержанием энергии.*

Аллотропные состояния или формы материи. Другие элементы, помимо кислорода, могут существовать более чем в одной форме. Эти различные формы одного и того же элемента называются *аллотропными состояниями* или *формами* элемента. Эти формы отличаются не только физическими свойствами, но и содержанием энергии. Элементы часто существуют в различных формах, которые выглядят совершенно по-разному. Эти различия могут быть вызваны случайными причинами, такими как размер или форма частиц или способ приготовления элемента. Однако только такие формы, которые имеют различное энергетическое содержание, должным образом называются аллотропными формами.

ИЗМЕРЕНИЕ ОБЪЕМОВ ГАЗА

Стандартные условия. Хорошо известный факт, что объем, занимаемый определенным весом любого газа, может быть изменен путем изменения температуры газа или давления, которому он подвергается. Поэтому при измерении объема газов для обеспечения точности необходимо придерживаться некоторых стандартных условий температуры и давления. Согласованными условиями являются (1) температура 0° и (2) давление, равное среднему давлению атмосферы на уровне моря, то есть 1033,3 грамма на квадратный сантиметр. Эти условия температуры и давления известны как *стандартные условия*, и когда указывается объем газа, подразумевается, что измерение производилось при этих условиях, если прямо не указано иное. Например, вес литра кислорода был задан как 1,4285 г. Это означает, что один литр кислорода, измеренный при температуре 0° и под давлением 1033,3 г. на квадратный сантиметр, весит 1,4285 г.

Условия, которые преобладают в лаборатории, никогда не являются стандартными. Поэтому становится необходимым найти способ рассчитать объем, который газ будет занимать при стандартных условиях, исходя из объема, который он занимает при любых других условиях. Это может быть сделано в соответствии со следующими законами.

Закон Шарля. Этот закон выражает влияние, которое изменение температуры газа оказывает на его объем. Это можно сформулировать следующим образом: *При каждом повышении температуры газа выше нуля объем газа увеличивается на $1/273$ от объема, который он занимает при нуле; аналогично, при каждом снижении температуры газа ниже нуля объем газа уменьшается на $1/273$ от объема, который он занимает при нуле, при условии, что в обоих случаях давление, которому подвергается газ, остается постоянным.*

Если V представляет собой объем газа при 0° , то объем при 1° будет составлять $V + 1/273 V$; при 2° это будет $V + 2/273 V$; или, в общем случае, объем v при температуре t будет выражен формулой

$$(1) v = V + t/273 V,$$

$$\text{или } (2) v = V(1 + (t/273)).$$

Поскольку $1/273 = 0,00366$, формула может быть записана

$$(3) v = V(1 + 0,00366t).$$

Поскольку обычно ищется значение V (объем при стандартных условиях), удобно преобразовать уравнение в следующий вид:

$$(4) V = v/(1 + 0,00366t).$$

Следующая задача послужит иллюстрацией применения этого уравнения.

Объем газа при 20° равен 750 куб. см; найдите объем, который он будет занимать при 0° , при постоянном давлении.

В этом случае $v = 750$ куб. см. и $t = 20$. При подстановке этих значений уравнение (4) принимает вид

$$V = 750/(1 + 0.00366 \times 20) = 698.9 \text{ вв.}$$

Закон Бойля. Этот закон выражает соотношение между объемом, занимаемым газом, и давлением, которому он подвергается. Это можно сформулировать следующим образом: *Объем газа обратно пропорционален давлению, при котором он измеряется, при условии, что температура газа остается постоянной.*

Если V представляет собой объем при воздействии давления P , а v представляет его объем при изменении давления на p , то, в соответствии с приведенным выше законом, $V : v :: p : P$, или $VP = vp$. Другими словами, для данного веса газа произведение чисел, представляющих его объем, на давление, которому он подвергается, является постоянной величиной.

Поскольку давление атмосферы в любой точке определяется барометрическими показаниями, удобно при решении задач заменить давление, измеряемое в граммах на квадратный сантиметр, последними. Среднее значение барометра на уровне моря составляет 760 мм., что соответствует давлению 1033,3 г. на квадратный сантиметр. Следующая задача послужит иллюстрацией применения закона Бойля.

Газ занимает объем 500 куб. см в лаборатории, где барометрические показания составляют 740 мм. Какой объем он занимал бы, если бы атмосферное давление изменилось так, что показания стали бы равны 750 мм.?

Подставляя значения в уравнение $VP = vp$, получаем $500 \times 740 = v \times 750$, или $v = 493,3$ куб. см.

Изменения объема газа из-за изменений как температуры, так и давления. Поскольку поправки, как правило, должны вноситься как для температуры, так и для давления, удобно объединить приведенные выше уравнения для поправок для каждого из них, чтобы две поправки можно было внести за одну операцию. Таким образом, получается следующее уравнение:

$$(5) V_s = vp/(760(1 + 0,00366t)),$$

в котором V_s представляет объем газа при стандартных условиях, а v , p и t - объем, давление и температуру, соответственно, при которых газ был фактически измерен.

Следующая задача послужит иллюстрацией применения этого уравнения.

Газ с температурой 20° занимает объем 500 куб. см при давлении, показанном барометрическими показаниями 740 мм. Какой объем занимал бы этот газ при стандартных условиях?

В этой задаче $v = 500$, $p = 740$ и $t = 20$. Подставляя эти значения в приведенное выше уравнение, мы получаем

$$V_s = (500 \times 740) / (760 (1 + 0.00366 \times 20)) = 453.6 \text{ куб.}$$

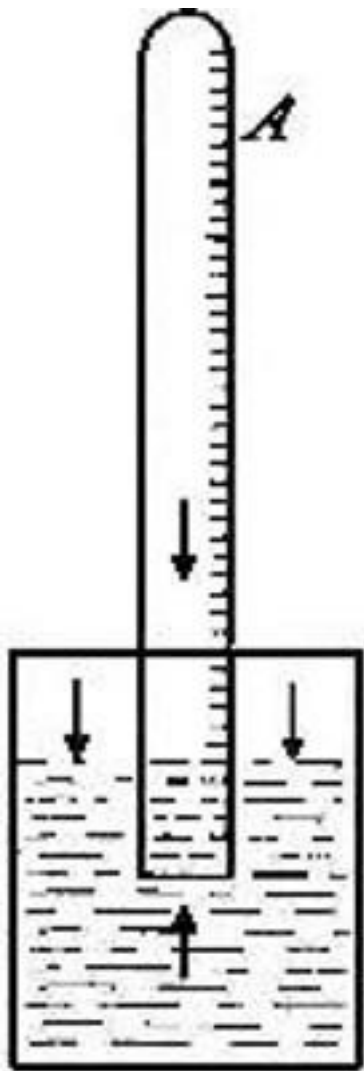


Рис. 8

Изменения объема газа из-за давления водяного пара. Во многих случаях газы собираются над водой, как описано в разделе получение кислорода. В таких случаях в газе присутствует определенное количество водяного пара. Этот пар оказывает определенное давление, которое действует вразрез с атмосферным давлением и которое, следовательно, должно быть вычтено из последнего при определении эффективного давления на газ. Таким образом, предположим, что мы хотим определить давление, которому подвергается газ в трубке А (рис. 8). Трубку поднимают или опускают до тех пор, пока уровень воды внутри и снаружи трубки не станет

одинаковым. Атмосфера давит на поверхность воды (как показано стрелками), таким образом выталкивая воду вверх внутри трубки с давлением, равным атмосферному. Однако вся сила этого восходящего давления не расходуется на сжатие газа внутри трубки, поскольку, поскольку он собирается над водой, он содержит определенное количество водяного пара. Этот водяной пар создает давление (указанное стрелкой внутри трубки), противоположное направленному вверх давлению. Следовательно, ясно, что эффективное давление на газ равно атмосферному давлению за вычетом давления, оказываемого водяным паром. Давление, оказываемое водяным паром, увеличивается с повышением температуры. Цифры, представляющие величину этого давления (часто называемого *натяжением водяного пара*), приведены в Приложении. Они выражают давление или натяжение в миллиметрах ртутного столба, точно так же, как атмосферное давление выражается в миллиметрах ртутного столба. Представляя давление водяного пара через a , формула (5) принимает вид

$$(6) V_s = v(p - a)/(760(1 + 0.00366t)).$$

Следующая задача будет служить иллюстрацией метода применения поправки на давление водяного пара.

Объем газа, измеренный над водой в лаборатории при температуре 20 ° и барометрических показаниях 740 мм, равен 500 куб. см. Какой объем это заняло бы при стандартных условиях?

Давление, создаваемое водяным паром при температуре 20°C (см. Таблицу в Приложении), равно давлению, создаваемому столбиком ртутного столба толщиной 17,4 мм. по высоте. Подставляя значения v , t , p и a в формулу (6), получаем

$$(6) V_s = 500(740 - 17.4)/(760(1 + 0.00366 \times 20)) = 442.9 \text{ cc.}$$

Регулировка трубок перед считыванием объемов газа. При измерении объемов газов, собранных в градуированных трубках или других приемниках, над жидкостью, как показано на рис. 8, показания следует снимать после подъема или опускания трубки, содержащей газ, до тех пор, пока уровень жидкости внутри и снаружи трубки не станет одинаковым; поскольку только при этих условиях восходящее давление внутри трубки совпадает с атмосферным давлением.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Что означают следующие слова? флогистон, озон, фосфор. (Обратитесь к словарю.)
2. Может ли горение происходить без излучения света?
3. Всегда ли выделение света происходит в результате горения?
4. (a) Какое количество кислорода можно получить из 100 г. воды? (b) Какой объем это заняло бы при стандартных условиях?
5. (a) Какое количество кислорода можно получить из 500 г оксида ртути? (b) Какой объем это заняло бы при стандартных условиях?

6. Какой вес каждого из следующих соединений необходим для приготовления 50 л кислорода?
(а) вода; (b) оксид ртути; (с) хлорат калия.
7. Уменьшите следующие объемы до 0°C при постоянном давлении: (а) 150 куб. см при 10°C; (b) 840 куб. см при 273°C.
8. Определенный объем газа измеряется при температуре 20°C. При какой температуре его объем увеличится вдвое?
9. Уменьшите следующие объемы до стандартных условий давления при постоянной температуре: (а) 200 куб. см при 740 мм ; (b) 500 л при 380 мм.
10. Чему равен вес 1 л. кислорода при давлении 750 мм. и температуре 0°?
11. Доведите следующие объемы до стандартных условий температуры и давления: (а) 340 куб. см при 12°C и 753 мм; (b) 500 куб. см при 15°C и 740 мм.
12. Какой вес хлората калия необходим для приготовления 250 л кислорода при 20°C и 750 мм рт. ст.?
13. Предполагая, что стоимость хлората калия и оксида ртути составляет соответственно 0,50 и 1,50 доллара за килограмм, рассчитайте стоимость материалов, необходимых для получения 50 литров кислорода из каждого из вышеуказанных соединений.
14. 100 г хлората калия и 25 г диоксида марганца нагревали при получении кислорода. Какие продукты оставались в колбе и в каком количестве каждого из них присутствовало?
-

ГЛАВА III

ВОДОРОД

Исторический. Элемент водород был впервые четко распознан как отдельное вещество английским исследователем Кавендишем, который в 1766 году получил его в чистом виде и показал, что он отличается от других давно известных легковоспламеняющихся газов. Лавуазье дал ему название "водород", что означает "водородный", поскольку было обнаружено, что он является составной частью воды.

Возникновение. В свободном состоянии водород содержится в атмосфере, но только в следовых количествах. В соединенном состоянии он широко распространен, являясь составной частью воды, а также всех живых организмов и продуктов, полученных из них, таких как крахмал и сахар. Около 10% человеческого организма состоит из водорода. Соединяясь с углеродом, он образует вещества, из которых состоят нефть и природный газ.

Интересным фактом является то, что, хотя водород в свободном состоянии встречается только в незначительных количествах на земле, он содержится в огромных количествах в газообразном веществе, окружающем Солнце и некоторые другие звезды.

Приготовление из воды. Водород может быть получен из воды несколькими способами, наиболее важными из которых являются следующие.

1. *С помощью электрического тока.* Как было указано при получении кислорода, вода легко разделяется на составляющие ее водород и кислород путем пропускания через нее электрического тока при определенных условиях.

2. *Под действием определенных металлов.* При контакте с определенными металлами при соответствующих условиях вода отдает часть или весь свой водород, а его место занимает металл. В случае с некоторыми металлами это изменение происходит при обычных температурах. Таким образом, если бросить немного натрия в воду, то видно, что действие происходит сразу, при этом выделяется достаточно тепла, чтобы расплавить натрий, который распространяется по поверхности воды. Происходящее изменение заключается в вытеснении половины водорода из воды натрием и может быть представлено следующим образом:

| водород | | натрий |
натрий + | водород | (вода) = | водород | (гидроксид натрия) + водород
|_oxygen_| |_oxygen_|

Образующийся гидроксид натрия представляет собой твердое вещество белого цвета, которое остается растворенным в неразложившейся воде и может быть получено путем выпаривания раствора досуха. Водород выделяется в виде газа и может быть собран подходящим оборудованием.

Другие металлы, такие как магний и железо, быстро разлагают воду, но только при более высоких температурах. Например, когда пар пропускают через горячее железо, железо соединяется с кислородом пара, вытесняя таким образом водород. Эксперименты показывают, что это изменение может быть представлено следующим образом:

--
| водород | ----
железо + | водород | (вода) = | железо | (оксид железа) + | водород |
|_кислород_| |_кислород_| |_водород_|

Образующийся оксид железа представляет собой красновато-черное соединение, идентичное тому, которое получается при сгорании железа в кислороде.

Инструкции по получению водорода путем воздействия пара на железо. Устройство, используемое для получения водорода из железа и водяного пара, показано на рис. 9. Фарфоровую или железную трубку длиной около 50 см и диаметром 2 или 3 см частично заполняют тонкой железной проволокой или гвоздиками и соединяют, как показано на рисунке. Трубку нагревают, сначала медленно, пока утюг не раскалится докрасна. Затем по трубке пропускают пар путем кипячения воды в колбе А. Горячий утюг соединяется с кислородом, содержащимся в паре, высвобождая водород, который собирается над водой. Газ, который проходит первым, смешивается с воздухом, ранее содержавшимся в колбе и пробирке, и ему дают возможность выйти, поскольку смесь водорода с кислородом или воздухом сильно

взрывается при соприкосновении с пламенем. Очевидно, что колбу А необходимо отсоединить от трубки перед отводом тепла.

То, что полученный газ отличается от воздуха и кислорода, можно показать, удерживая бутылку с ним горлышком вниз и поднося к ней зажженную шину. Водород воспламеняется и горит почти бесцветным пламенем.

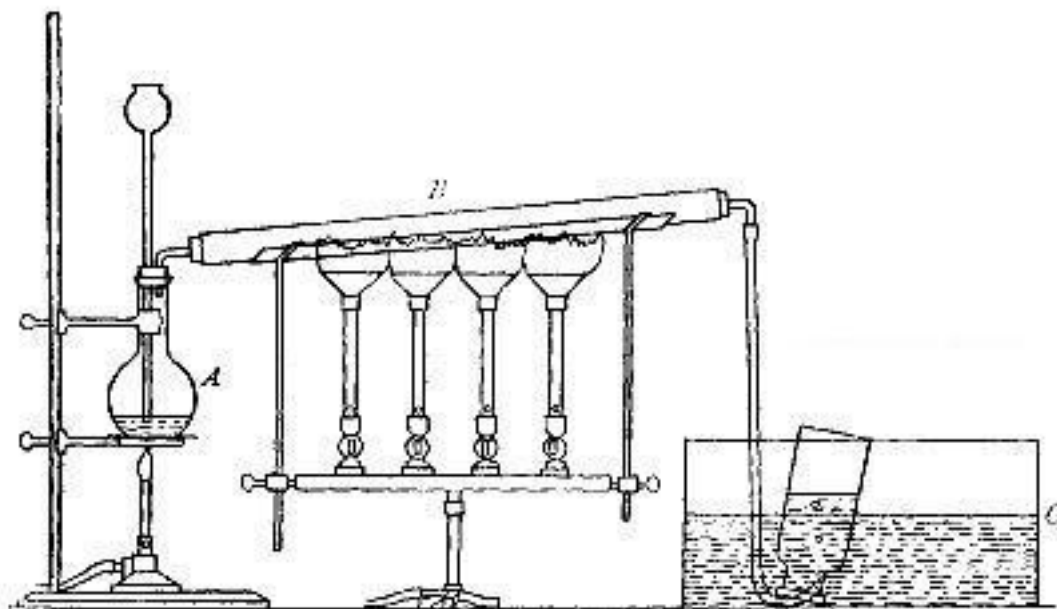


Рис. 9

Получение из кислот (обычный лабораторный метод). Хотя водород может быть получен из воды либо под действием электрического тока, либо под действием определенных металлов, эти методы неэкономичны и поэтому мало используются. В лабораторных условиях водород обычно получают из соединений, известных как кислоты, все из которых содержат водород. Когда кислоты вступают в контакт с определенными металлами, металлы растворяются и высвобождают водород, содержащийся в кислоте. Хотя эта реакция является довольно общей, было установлено, что наиболее удобным при получении водорода этим методом является использование либо цинка, либо железа в качестве металла, а в качестве кислоты - соляной или серной кислоты. Соляная кислота представляет собой соединение, состоящее из 2,77% водорода и 97,23% хлора, в то время как серная кислота состоит из 2,05% водорода, 32,70% серы и 65,25% кислорода.

Изменения, происходящие при получении водорода из цинка и серной кислоты (разбавленной водой), могут быть представлены следующим образом:

 | водород |(сернистый | цинк |(цинк
 цинк + | серная | кислота) = | сера | сульфат) + водород
 |_oxygen _| |_oxygen _|

Другими словами, цинк занял место водорода в серной кислоте. Полученное соединение содержит цинк, серу и кислород и известно как сульфат цинка. Он остается растворенным в

воде, присутствующей в кислоте. Его можно получить в виде твердого вещества белого цвета путем выпаривания жидкости, оставшейся после перехода металла в раствор.

При использовании цинка и соляной кислоты происходят следующие изменения:

| водород |(соляной | цинк |(цинк
цинк + |_хлорин_| кислота) = |_хлорин_| хлорид) + водород

При использовании железа происходят изменения, в точности аналогичные тем, которые только что приведены для цинка.

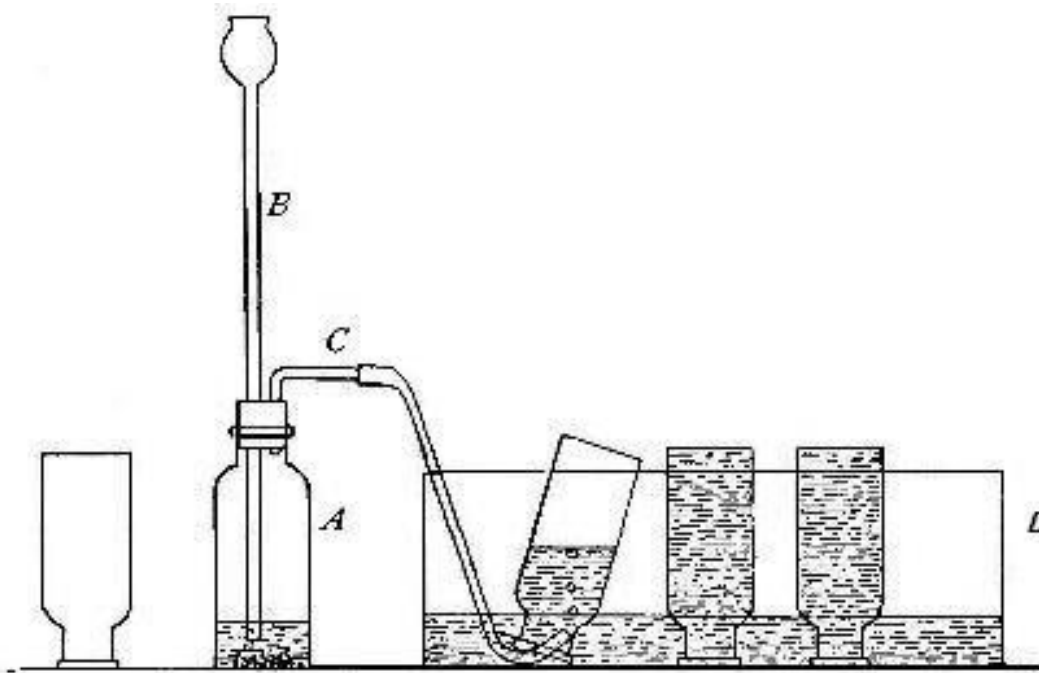


Рис. 10.

Инструкции по получению водорода из кислот. Получение водорода из кислот осуществляется в лаборатории следующим образом: металл помещают в колбу или бутылку с широким горлышком *A* (рис. 10) и кислоту медленно добавляют через воронкообразную трубку *B*. Металл растворяется в кислоте, в то время как выделяющийся водород выходит через выходную трубку *C* и собирается над водой. Очевидно, что водород, который проходит первым, смешивается с воздухом из баллона *A*. Следовательно, необходимо соблюдать осторожность, чтобы не поднести пламя к выходной трубке, поскольку, как было указано ранее, такая смесь сильно взрывается при соприкосновении с пламенем.

Меры предосторожности. Как серная кислота, так и цинк, если они неочищены, вероятно, содержат небольшие количества мышьяка. Такие материалы не следует использовать при получении водорода, поскольку присутствующий мышьяк соединяется с частью водорода, образуя очень ядовитый газ, известный как арсин. С другой стороны, химически чистая серная кислота, то есть серная кислота, полностью свободная от примесей, не будет воздействовать на химически чистый цинк. Однако реакцию можно запустить добавлением нескольких капель раствора сульфата меди или тетрахлорида платины.

Физические свойства. Водород подобен кислороду в том, что это бесцветный, безвкусный газ без запаха. Он отличается чрезвычайной легкостью, являясь самым легким из всех известных веществ. Один литр газа весит всего 0,08984 г. При сравнении этого веса с весом равного объема кислорода, а именно 1,4285 г, оказывается, что последний в 15,88 раза тяжелее водорода. Аналогичным образом, установлено, что воздух в 14,38 раза тяжелее водорода. Мыльные пузыри, надутые с помощью водорода, быстро поднимаются в воздух. Из-за его легкости его можно переливать из одной бутылки в другую. Таким образом, если бутылку *A* (рис. 11) наполнить водородом, поместить горлышком вниз сбоку от бутылки *B*, наполнить воздухом, а затем постепенно перевернуть под *B*, как показано на рисунке, водород потечет вверх в бутылку *B*, вытесняя воздух. Затем его присутствие в бутылке *B* можно продемонстрировать, поднеся подсвеченную шину к горлышку бутылки, когда водород воспламенится от пламени. Из этого эксперимента очевидно, что для удержания газа в открытой бутылке бутылку необходимо располагать горлышком вниз.

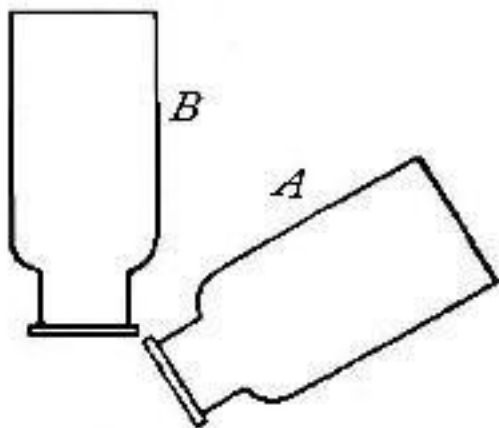


Рис. 11

Сжигать водород гораздо труднее, чем любой другой газ, за исключением гелия, редкого элемента, недавно обнаруженного в атмосфере. Однако английскому ученому Дьюару в 1898 году удалось получить водород не только в жидком состоянии, но и в твердом. Жидкий водород бесцветен и имеет плотность всего 0,07. Его температура кипения при атмосферном давлении составляет -252° . При пониженном давлении температура была снижена до -262° . Растворимость водорода в воде очень мала, она еще меньше, чем у кислорода.

Чистый водород не вызывает вредных последствий при вдыхании. Конечно, человек не мог бы жить в атмосфере газа, поскольку кислород необходим для дыхания.

Химические свойства. При обычных температурах водород не является активным элементом. Смесь водорода и хлора, однако, при обычной температуре при воздействии солнечного света образует взрывоопасную смесь. Соединение может быть вызвано также нагреванием. Образующийся продукт в любом случае представляет собой соляную кислоту. При подходящих условиях водород соединяется с азотом с образованием аммиака и с серой с образованием дурно пахнущего газа - сероводорода. Сродство водорода к кислороду настолько велико, что смесь водорода и кислорода или водорода и воздуха взрывается с большой силой при нагревании до температуры растопки (около 612°). Тем не менее, при надлежащих условиях можно заставить водород спокойно гореть как в кислороде, так и на воздухе. Получающееся водородное пламя почти бесцветно и очень горячее. Сгорание водорода происходит, конечно, за счет его соединения с кислородом. Следовательно, продуктом сгорания является

соединение водорода и кислорода. То, что это соединение представляет собой воду, легко показать экспериментальным путем.

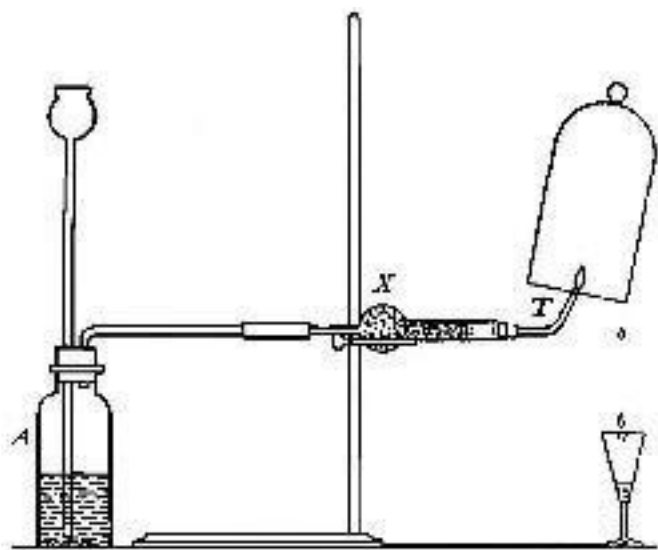
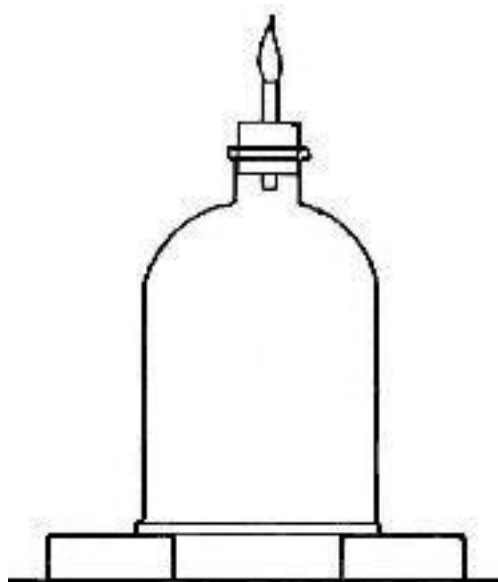


Рис. 12

Инструкции по сжиганию водорода на воздухе. Сжигание водорода на воздухе может быть безопасно осуществлено следующим образом: водород образуется в бутылке А (рис. 12), высушивается путем пропускания его через трубку Х, заполненную каким-либо веществом (обычно хлоридом кальция), которое обладает большим притяжением к влаге, и выходит через трубку Т, конец которой вытягивается струей. Выделившийся первым водород смешивается с воздухом, содержащимся в генераторе. Если поднести пламя к форсунке до того, как вся эта смесь выйдет наружу, произойдет сильный и очень опасный взрыв, поскольку все устройство заполнено взрывоопасной смесью. С другой стороны, если пламя не подавать до тех пор, пока не будет удален весь воздух, водород воспламеняется и горит тихо, поскольку только то небольшое его количество, которое выходит из струи, может соприкоснуться с кислородом воздуха в любой момент времени. Если подержать холодную сухую стеклянную банку или бутылку над пламенем, как показано на рисунке, пар, образующийся при сгорании водорода, конденсируется, а вода собирается каплями на стенках банки.

Меры предосторожности. Во избежание опасности абсолютно необходимо доказать, что водород не содержит воздуха, прежде чем его поджигать. Это можно сделать, протестировав небольшое количество выходящего газа. Удобный и безопасный способ сделать это - наполнить газом пробирку, перевернув ее над струей. Водород, из-за своей легкости, скапливается в трубке, вытесняя воздух. Подержав трубку над струей в течение нескольких мгновений, чтобы она могла наполниться газом, ее осторожно подносят горловиной вниз к пламени горелки, расположенной не ближе, чем на расстоянии вытянутой руки от струи. Если водород смешивается с воздухом, происходит небольшой взрыв, но если он чистый, то он спокойно горит в трубке. Операция повторяется до тех пор, пока газ не начнет гореть спокойно, после чего трубку на мгновение быстро возвращают над струей, в результате чего выделяющийся водород воспламеняется пламенем в трубке.



. Рис. 13

Смесь водорода и кислорода взрывоопасна. То, что смесь водорода и воздуха взрывоопасна, может быть безопасно продемонстрировано следующим образом: Пробка, через которую проходит короткая стеклянная трубка диаметром около 1 см, герметично вставляется в трубочку стеклянной банки емкостью 2 или 3 л. (Можно использовать бутылку из толстого стекла со снятым дном.) Пробирка закрывается маленькой резиновой пробкой, а колпак заполняется водородом, причем газ собирается над водой. Когда сосуд полностью заполнен газом, его вынимают из воды и поддерживают деревянными брусками, чтобы оставить дно сосуда открытым, как показано на рис. 13. Теперь пробка вынимается из трубки в пробке, и водород, который из-за своей легкости выходит из трубки, сразу же загорается. Когда водород выходит, воздух поступает на дно банки и смешивается с оставшейся частью водорода, так что вскоре образуется смесь этих двух веществ, в результате чего происходит громкий взрыв. Взрыв не опасен, так как дно банки открыто, что оставляет место для расширения горячего газа.

Поскольку воздух состоит лишь на одну пятую из кислорода, остальное составляют инертные газы, легко можно сделать вывод, что смесь водорода с чистым кислородом была бы гораздо более взрывоопасной, чем смесь водорода с воздухом. Такие смеси следует готовить только в небольших количествах и опытными работниками.

Водород не поддерживает горение. Хотя водород легко воспламеняется, он не способствует горению. Другими словами, вещества в нем не будут гореть. Это можно продемонстрировать, поместив зажженную свечу, поддерживаемую жесткой проволокой, в бутылку или цилиндр с чистым газом, как показано на рис. 14. Водород воспламеняется пламенем свечи и сгорает у горлышка бутылки, где он вступает в контакт с кислородом воздуха. Когда свечу втыкают в газ, ее пламя гаснет из-за отсутствия кислорода. При медленном извлечении свеча снова загорается, когда она проходит через слой горящего водорода.



Рис. 14

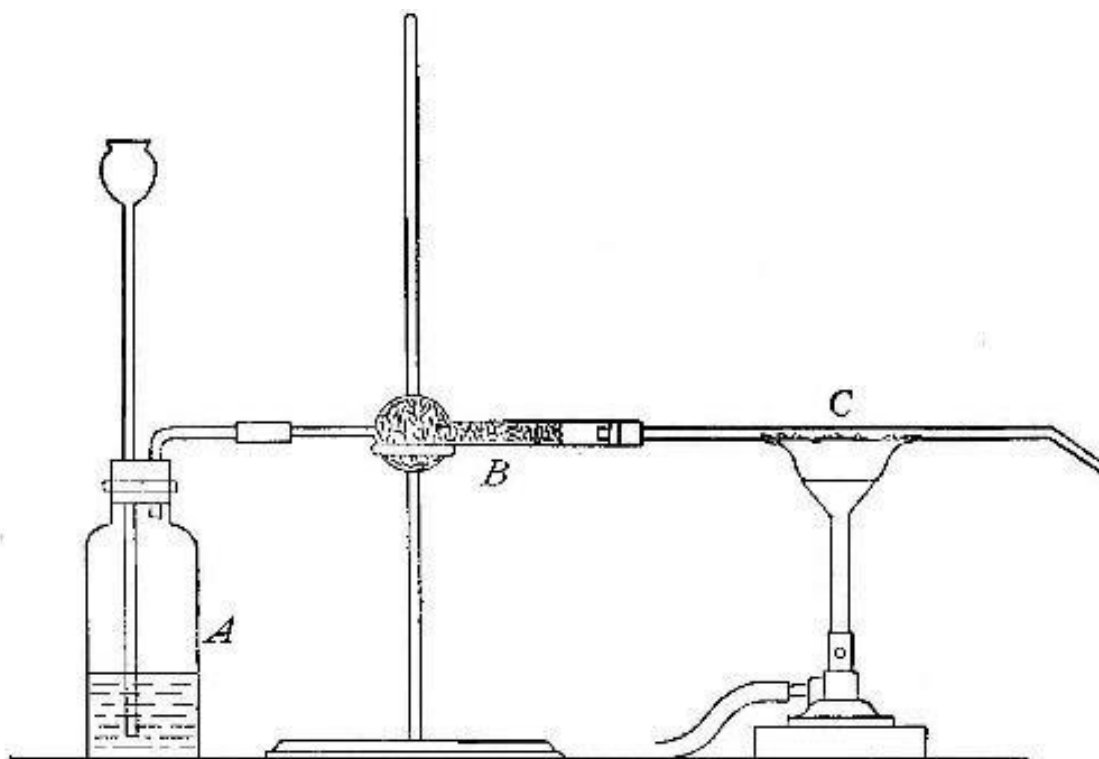
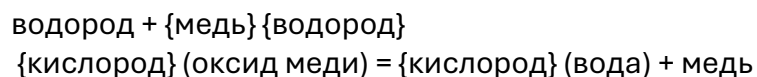


Рис. 15

Восстановление. Из-за своего большого сродства к кислороду водород обладает способностью выделять его из многих входящих в него соединений. Таким образом, если поток водорода, высушенный при прохождении через трубку *B* (рис. 15), заполненную хлоридом кальция, пропускают через трубку *C* содержащую некоторое количество оксида меди, нагретую

до умеренной температуры, водород выделяет кислород из оксида меди. Изменение может быть представлено следующим образом:



Образовавшаяся вода собирается в холодных частях трубки С ближе к ее концу. В этом эксперименте оксид меди, как говорят, подвергается восстановлению.

Поэтому *восстановление можно определить как процесс удаления кислорода из соединения.*

Отношение восстановления к окислению. В то же время, когда оксид меди восстанавливается, ясно, что водород окисляется, поскольку он соединяется с кислородом, выделяемым оксидом меди. Таким образом, эти два процесса очень тесно связаны, и обычно бывает так, что при окислении одного вещества восстанавливается какое-то другое вещество. То вещество, которое отдает свой кислород, называется *окислителем*, в то время как вещество, которое соединяется с кислородом, называется *восстановителем*.

Кислородно-водородная паяльная трубка. Это устройство, используемое для сжигания водорода в чистом кислороде. Как уже говорилось ранее, пламя, образующееся при сгорании водорода в воздухе, очень горячее. Очевидно, что если заменить воздух чистым кислородом, то достигнутая температура будет намного выше, поскольку отсутствуют инертные газы для поглощения тепла. Кислородно-водородная паяльная трубка, используемая для осуществления этой комбинации, состоит из маленькой трубки, помещенной внутри трубки большего размера, как показано на рис. 16.



Рис. 16

Водород, хранящийся под давлением, обычно в стальных баллонах, сначала пропускается через внешнюю трубку и воспламеняется на открытом конце трубки. Затем кислород из аналогичного баллона пропускается через внутреннюю трубку и смешивается с водородом на конце трубки. Чтобы произвести максимальное количество тепла, водород и кислород должны подаваться в паяльную трубку в точной пропорции, в которой они сочетаются, а именно: 2 объема водорода на 1 кислорода, или по весу, 1 часть водорода на 7,94 части кислорода. Интенсивность нагрева можно определить, если поднести к пламени кусочки металла, такие как железная проволока или цинк. Они горят очень ярко. Даже платина, имеющая температуру плавления 1779 °, может быть расплавлена теплом пламени.

Хотя кислородно-водородное пламя очень горячее, оно почти не светится. При воздействии на какое-либо неплавкое вещество, такое как обычная известь (оксид кальция), нагрев становится настолько сильным, что известь раскаляется добела и светится ярким светом. Иногда его используют в качестве источника света под названием *Drummond* или *lime light*.

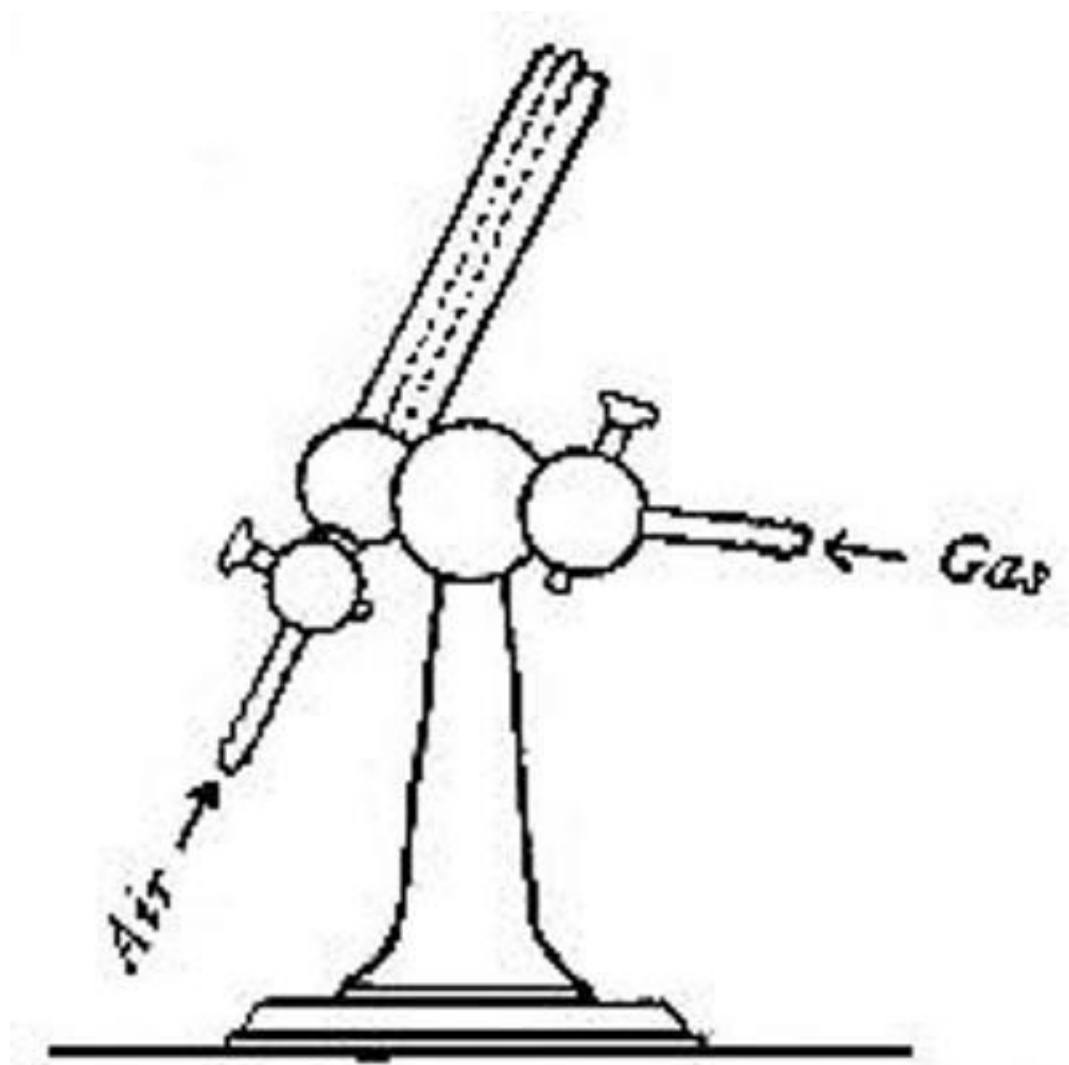


Рис. 17

Взрывная лампа. Аппарат аналогичной формы обычно используется в лаборатории в качестве источника тепла под названием *взрывная лампа* (рис. 17). Он отличается от кислородно-водородной паяльной трубки только размером трубок. Вместо водорода и кислорода используются более доступные угольный газ и воздух соответственно. Первый состоит в основном из смеси свободного водорода и газообразных соединений углерода и водорода. Хотя температура пламени не так высока, как у кислородно-паяльной трубки, ее, тем не менее, достаточно для большинства химических операций, выполняемых в лаборатории.

Использование водорода. Из-за своей стоимости водород мало используется в коммерческих целях. Иногда его используют в качестве материала для надувания воздушных шаров, но обычно его заменяют гораздо более дешевым угольным газом. Даже горячий воздух часто используется, когда продолжительность подъема очень коротка. Он также использовался в качестве источника тепла и света в кислородно-водородных паяльных трубках. Однако там, где

доступен электрический ток, эта форма устройства была почти полностью вытеснена электрическим освещением и электропечью, которые являются гораздо более экономичными и мощными источниками света и тепла.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Разложит ли определенный вес железа неограниченный вес пара?
 2. Почему кислород пропускается через внутреннюю трубку кислородно-паяльной трубки, а не через внешнюю?
 3. На рис. 14 будет ли пламя оставаться на устье трубки?
 4. Исходя из рис. 15, предложите способ экспериментального определения количества воды, образующейся в реакции.
 5. Четко различайте следующие термины: окисление, восстановление, горение и температура растопки.
 6. Всегда ли окисление сопровождается восстановлением?
 7. Что является источником тепла в лампе lime light? Как именно используется известь в этом инструменте?
 8. На рис. 12 показано, почему необходимо осушать водород с помощью хлорида кальция в трубке X?
 9. При каком давлении вес 1 л водорода был бы равен весу кислорода в стандартных условиях?
 10. (a) Какое количество водорода по массе можно получить из 150 г серной кислоты? (b) Какой объем это заняло бы при стандартных условиях? (c) Плотность серной кислоты равна 1,84. Какой объем занимали бы 150 г кислоты?
 11. Сколько литров водорода можно получить из 50 куб. см серной кислоты плотностью 1,84?
 12. Предположим, вы хотите заполнить пятилитровые баллоны водородом, газом, который собирается над водой в вашей лаборатории, сколько кубических сантиметров серной кислоты потребуется?
-

ГЛАВА IV

СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА; ВОДА И ДИОКСИД ВОДОРОДА

ВОДА

Исторический. Вода долгое время считалась элементом. В 1781 году Кавендиш показал, что она образуется в результате соединения водорода и кислорода. Однако, будучи верующим в теорию флогистона, он не смог правильно интерпретировать свои результаты. Несколькими

годами позже Лавуазье повторил эксперименты Кавендиша и показал, что воду следует рассматривать как соединение водорода и кислорода.

Общие методы, используемые для определения состава соединения. Состав соединения может быть определен любым из двух общих процессов, которые известны как *анализ* и *синтез*.

1. *Анализ* - это процесс разложения соединения на составляющие и определения того, что представляют собой эти составляющие. Анализ является *качественным*, когда в результате просто определяется, какие элементы составляют соединение; он является *количественным*, когда определяется точное процентное содержание каждого компонента. Следовательно, качественный анализ должен предшествовать количественному, поскольку необходимо знать, какие элементы содержатся в соединении, прежде чем можно будет разработать метод точного определения количества каждого из них.

2. *Синтез* - это процесс образования соединения из его составных частей. Следовательно, он противоположен анализу. Как и анализ, он может быть как качественным, так и количественным.

Применение этих методов для определения состава воды. Определение состава воды представляет большой интерес не только из-за важности соединения, но и потому, что используемые методы иллюстрируют общие методы анализа и синтеза.

Методы, основанные на анализе. Методы, основанные на анализе, могут носить как качественный, так и количественный характер.

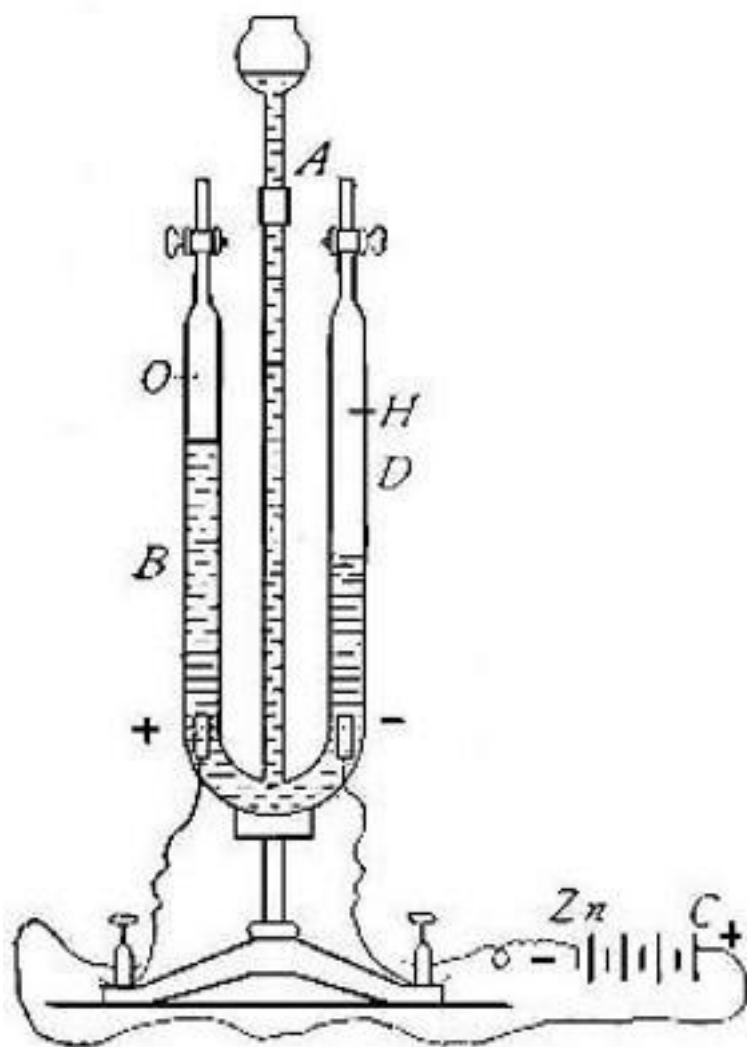


Рис. 18

1. *Качественный анализ.* Как было указано при изучении кислорода, вода может быть разделена на составные части с помощью электрического тока. Форма устройства, обычно используемого для проведения этого анализа, показана на рис. 18. Платиновая проволока, к концу которой прикреплен небольшой кусочек платиновой фольги (примерно 15 на 25 мм), проплавляется через каждую из трубок *B* и *D*, как показано на рисунке. Запорные краны на концах этих трубок открываются, и вода, к которой добавлено примерно одна десятая объема серной кислоты, заливается в трубку *A* до полного заполнения боковых трубок *B* и *D*. Затем запорные краны закрываются. Платиновые провода, идущие в трубки *B* и *D*, теперь соединены с проводами, идущими от двух или трех последовательно соединенных дихроматных ячеек. Таким образом, кусочки платиновой фольги внутри трубок становятся электродами, и ток течет от одного к другому через подкисленную воду. Как только ток проходит, пузырьки газа поднимаются с каждого из электродов и собираются в верхней части трубок. Обнаружено, что газ, поднимающийся от отрицательного электрода, представляет собой водород, в то время как газ, поднимающийся от положительного электрода, - кислород. Можно видеть, что объем водорода примерно вдвое превышает объем кислорода. Кислород более растворим в воде, чем водород, и очень небольшое его количество также теряется при превращении в озон и другие вещества. Было обнаружено, что при внесении необходимых поправок на ошибку, вызванную этими фактами, объем водорода в точности вдвое превышает объем кислорода.

На рис. 19 показан аппарат более простой формы, который можно использовать вместо устройства, показанного на рис. 18. Стекло́нная или фарфоровая посуда частично заполняется водой, в которую добавлено необходимое количество кислоты. Две трубки, заполненные одной и той же жидкостью, перевернуты над электродами. Газы, образующиеся при разложении воды, собираются в трубках.

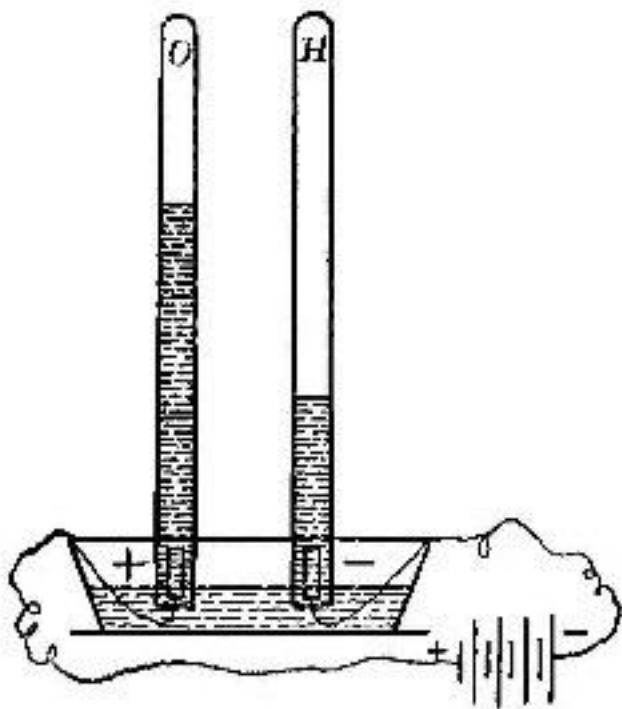


Рис. 19

2. Количественный анализ. Только что описанный анализ является чисто качественным и просто показывает, что вода содержит водород и кислород. Это не доказывает отсутствия других элементов; более того, это не доказывает, что водород и кислород присутствуют в той пропорции, в которой они выделяются электрическим током. Однако метод может быть выполнен количественно путем взвешивания разложившейся воды, а также водорода и кислорода, полученных при ее разложении. Если бы суммарный вес водорода и кислорода в точности равнялся весу разложившейся воды, то было бы доказано, что вода состоит из водорода и кислорода в той пропорции, в которой они выделяются под действием электрического тока. Однако этот эксперимент трудно провести, поэтому используются более точные методы, основанные на синтезе.

Методы, основанные на синтезе. Для установления точного состава воды путем синтеза необходимы два этапа: (1) показать с помощью качественного синтеза, что вода образуется в результате соединения кислорода с водородом; (2) определить с помощью количественного синтеза, в какой пропорции эти два элемента соединяются, образуя воду. Тот факт, что вода образуется в результате соединения кислорода с водородом, был доказан в предыдущей главе. Количественный синтез может быть произведен следующим образом:

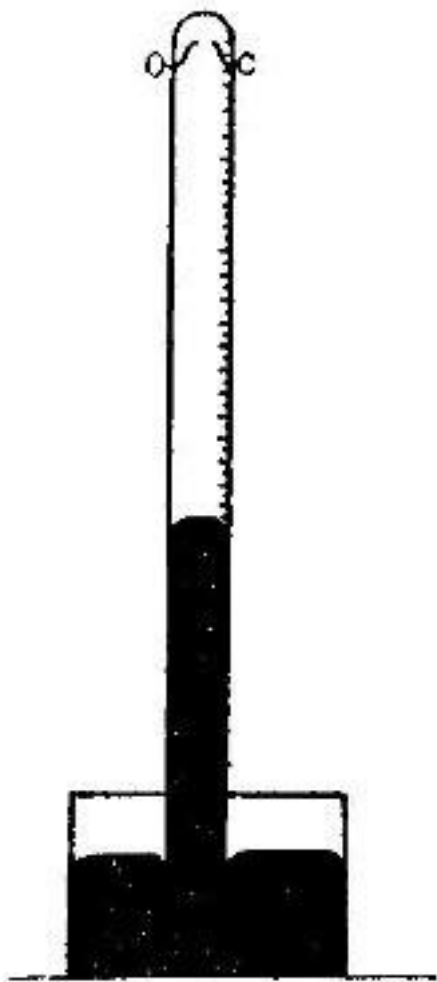


Рис. 20

Соединение двух газов осуществляется в трубке, называемой эвдиометром. Это градуированная трубка длиной около 60 см и шириной 2 см, закрытая с одного конца (рис. 20). Рядом с закрытым концом две платиновые проволоки проплавлены через стекло, причем концы проволок внутри трубки разделены промежутком в 2 или 3 мм. Пробирка полностью заполняется ртутью и переворачивается в сосуде с той же жидкостью. В пробирку подается чистый водород до тех пор, пока она не заполнится примерно на четверть. Затем объем газа считывается на шкале и доводится до стандартных условий. Затем вводится примерно равный объем чистого кислорода, и объем снова считывается и доводится до стандартных условий. Это дает общий объем двух газов. Исходя из этого, объем введенного кислорода может быть определен путем вычитания из него объема водорода. Соединение двух газов теперь достигается путем соединения двух платиновых проводов с индукционной катушкой и передачи искры от одного провода к другому. Немедленно происходит небольшой взрыв. Ртуть в трубке сначала сжимается из-за расширения газов из-за выделяемого тепла, но сразу же восстанавливается, занимая место газов, которые объединились с образованием воды. Объем воды в жидком состоянии настолько мал, что им можно пренебречь при расчетах. Для того чтобы температура остаточного газа и ртути стала равномерной, аппарату дают постоять несколько минут. Затем объем газа считывается и приводится к стандартным условиям, чтобы его можно было сравнить с первоначально взятыми объемами водорода и кислорода. Затем остаточный газ тестируется, чтобы определить, является ли он водородом или кислородом,

поскольку эксперименты доказали, что он никогда не является смесью того и другого. На основе полученной таким образом информации можно рассчитать состав воды. Таким образом, предположим, что показания были следующими:

Объем взятого водорода	20,3 куб.см.
Объем водорода и кислорода	38,7
Объем кислорода	18,4
Объем газа, оставшегося после соединения (кислород)	8,3

20,3 куб. см водорода соединились с 18,4 куб. см минус 8,3 куб. см (или 10,1 куб. см) кислорода; или примерно 2 объема водорода соединились с 1 объемом кислорода. Поскольку кислород в 15,88 раза тяжелее водорода, соотношение по массе, в котором соединяются эти два газа, составляет 1 часть водорода к 7,94 кислорода.

Предосторожность. Если два газа ввести в эвдиометр в точных пропорциях, в которых они сочетаются, то после того, как произойдет объединение, жидкость поднимется и полностью заполнит пробирку. Однако в этих условиях весьма вероятно, что трубка будет разорвана внезапным выбросом жидкости вверх. Следовательно, при проведении эксперимента необходимо соблюдать осторожность, чтобы ввести избыток одного из газов.

Более удобная форма эвдиометра. Форма эвдиометра (рис. 21), отличная от показанной на стр. 43, иногда используется, чтобы избежать расчетов, необходимых для приведения объемов газов к одинаковым условиям температуры и давления для проведения сравнений. С помощью этого прибора можно снимать показания объемов при одинаковых условиях температуры и давления и, таким образом, напрямую сравнивать их. Аппарат (рис. 21) заполнен ртутью и газами, вводимыми в трубку А. Эксперимент проводится так же, как и в предыдущем, за исключением того, что перед измерением объемов газа ртуть либо добавляется в пробирку В, либо извлекается из нее с помощью запорного крана С, пока она не достигнет точно одинаковой высоты в обеих пробирках. Газ, заключенный в пробирку А, находится тогда под атмосферным давлением; и поскольку для проведения эксперимента требуется всего несколько минут, условия температуры и давления можно рассматривать как постоянные. Следовательно, объемы водорода и кислорода, а также остаточного газа могут быть считаны с трубки и непосредственно сравнены.

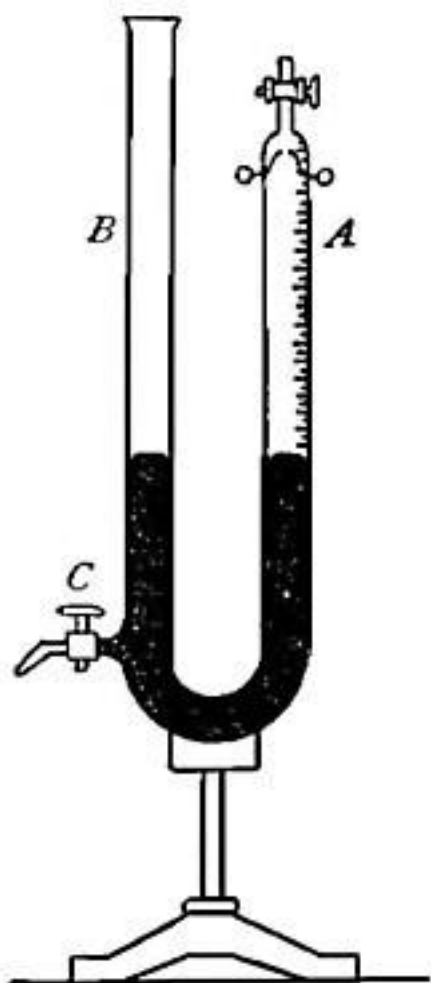


Рис. 21

Метод, использованный Берцелиусом и Дюма. Метод, используемый этими исследователями, позволяет нам непосредственно определить массовую долю, в которой соединяются водород и кислород. На рис. 22 показано устройство, используемое для этого определения. *B* представляет собой стеклянную трубку, содержащую оксид меди. *C* и *D* представляют собой стеклянные трубки, заполненные хлоридом кальция, веществом, обладающим большим сродством к воде. Пробирки *B* и *C*, включая их содержимое, тщательно взвешиваются, и устройство подсоединяется, как показано на рисунке. Затем через *A* пропускают медленный ток чистого водорода, и ту часть трубки *B*, которая содержит оксид меди, осторожно нагревают. Водород соединяется с кислородом, присутствующим в оксиде меди, с образованием воды, которая поглощается хлоридом кальция в пробирке *C*. Хлорид кальция в трубке *D* предотвращает попадание влаги из воздуха в трубку *C*. Операцию продолжают до тех пор, пока не образуется значительное количество воды. Затем пробирки *B* и *C* взвешивают еще раз. Потеря веса в трубке *B* будет в точности равна массе кислорода, поглощенного из оксида меди при образовании воды. Прирост веса в пробирке *C* будет в точности равен весу образовавшейся воды. Разница в этих весах, конечно, будет равна весу водорода, присутствующего в образовавшейся воде.

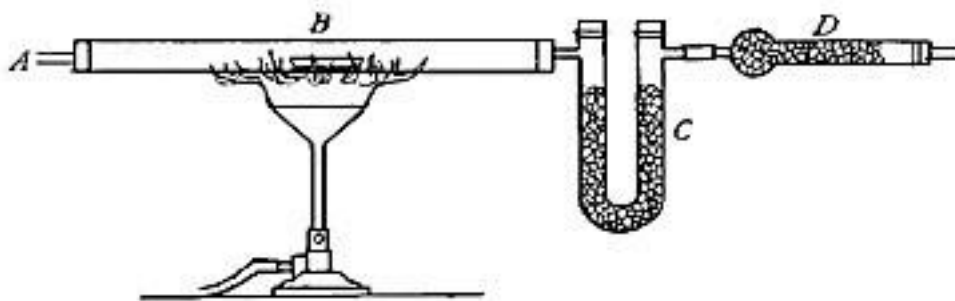


Рис. 22

Результаты Дюма. Приведенный выше метод определения состава воды был впервые использован Берцелиусом в 1820 году. Эта работа была повторена в 1843 году Дюма, средние результаты которого были следующими:

Масса образовавшейся воды	236,36 г.
Кислород, выделяемый оксидом меди	210,04

Масса водорода, присутствующего в воде	26,32

Таким образом, согласно этому эксперименту, отношение водорода к кислороду в воде составляет 26,32 к 210,04, или в виде литра к 7,98

Результаты Морли. Американский химик Морли недавно определил состав воды, приняв крайние меры предосторожности для использования чистых материалов и устранения всех источников ошибок. Соединившиеся водород и кислород, а также образовавшаяся вода были точно взвешены. Согласно результатам Морли, 1 часть водорода по весу соединяется с 7,94 частями кислорода с образованием воды.

Сравнение полученных результатов. Из приведенных выше обсуждений легко видеть, что состав соединения может быть определен только экспериментальным путем. Разные методы могут приводить к несколько разным результатам. Чем точнее выбранный метод и чем выше мастерство, с которым проводится эксперимент, тем точнее будут результаты. Химики обычно признают, что результаты, полученные Морли в отношении состава воды, являются наиболее точными. Таким образом, в соответствии с этими результатами, *воду следует рассматривать как соединение, содержащее водород и кислород в соотношении 1 весовая часть водорода к 7,94 весовым частям кислорода.*

Соотношение между объемом водяного пара и объемами водорода и кислорода, которые в сочетании образуют его. Когда в эвдиометре проводится количественный синтез воды, как описано выше, водяной пар, образующийся при соединении водорода и кислорода, сразу конденсируется. Объем полученной жидкости настолько мал, что им можно пренебречь при проведении расчетов. Однако, если эксперимент проводить при температуре 100° или выше, образовавшийся водяной пар не конденсируется, и, таким образом, становится возможным сравнить объем пара с объемами водорода и кислорода, которые в сочетании образовали его. Этого можно достичь, окружив рычаг А эвдиометра (рис. 23) трубкой В, через которую

пропускается пар, полученный при кипячении жидкости с температурой кипения выше 100° . Таким образом, было доказано, что 2 объема водорода и 1 объем кислорода объединяются, образуя ровно 2 объема водяного пара, причем все объемы измеряются при одинаковых условиях температуры и давления. Следует отметить, что соотношение между этими объемами может быть выражено целыми числами. Значение этого очень важного факта будет обсуждаться в следующей главе.

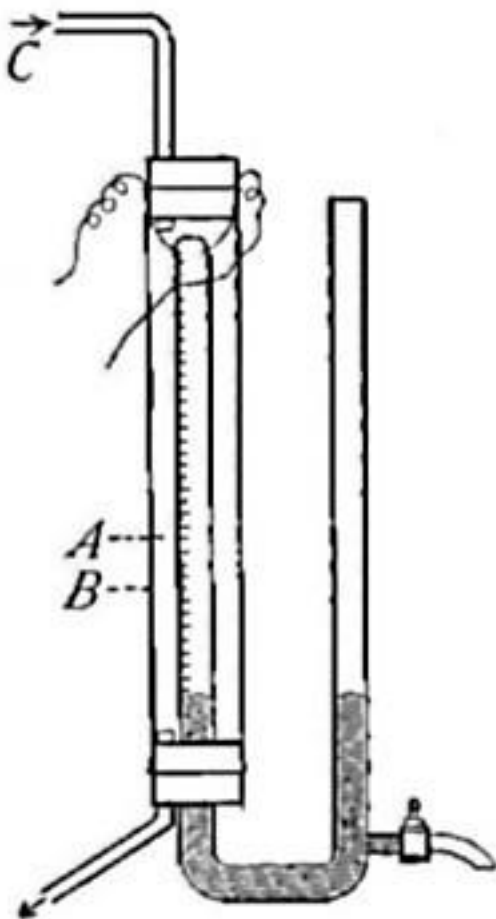


Рис. 23

Появление воды. Вода не только покрывает около трех четвертей поверхности земли и присутствует в атмосфере в виде влаги, но и является обычным компонентом почвы, горных пород и почти всех форм животных и растительных организмов. Человеческий организм почти на 70% состоит из воды. Это происходит не только из воды, которую мы пьем, но и из пищи, которую мы употребляем, большая часть которой содержит большой процент воды. Таким образом, картофель содержит около 78% воды, молоко - 85%, говядина - более 50%, яблоки - 84%, помидоры - 94%.

Примеси в воде. Химически чистая вода содержит только водород и кислород. Такая вода никогда не встречается в природе, однако, будучи хорошим растворителем, она поглощает определенные вещества из горных пород и почвы, с которыми соприкасается. При

выпаривании такой воды эти вещества осаждаются в виде осадка. Даже дождевая вода, которая является самой чистой формой, встречающейся в природе, содержит частицы пыли и газы, растворенные в атмосфере. Посторонние вещества в воде бывают двух видов, а именно, *минеральные*, такие как обычная соль и известняк, и *органические*, то есть продукты животной и растительной жизни.

Минеральные вещества в воде. Количество и природа минеральных веществ, присутствующих в различных водах, сильно различаются в зависимости от характера горных пород и почвы, с которыми воды соприкасаются. Наиболее распространенными из присутствующих веществ являются обычная соль и соединения кальция, магния и железа. В среднем в одном литре речной воды содержится около 175 мг минеральных веществ. Вода из глубоких колодцев естественным образом содержит больше минеральных веществ, чем речная, обычно в два-три раза больше, в то время как морская вода содержит целых 35 000 мг. на литр.

Влияние загрязнений на здоровье. Минеральные вещества, содержащиеся в воде, за исключением очень исключительных случаев, не наносят вреда организму человека. На самом деле наличие определенного количества такого вещества является преимуществом, поскольку оно обеспечивает минеральные компоненты, необходимые для формирования твердых тканей организма. С другой стороны, к присутствию органических веществ всегда следует относиться с подозрением. Это органическое вещество может состоять не только из продуктов животной и растительной жизни, но и из определенных микроскопических форм живых организмов, которые, вероятно, будут сопровождать такие продукты. Известно, что инфекционные заболевания возникают из-за присутствия в организме мельчайших живых организмов или микробов. Каждое заболевание вызывается своим особым видом микробов. Через сточные воды эти микробы могут попасть от людей, пораженных болезнью, в систему водоснабжения, и некоторые из этих заболеваний, особенно брюшной тиф, распространяются главным образом через питьевую воду. Поэтому становится очень важным иметь возможность обнаруживать такие вещества, когда они присутствуют в питьевой воде, а также разрабатывать методы, с помощью которых их можно удалить или, по крайней мере, обезвредить.

Анализ воды. Минеральный анализ воды - это, как следует из названия, простое определение присутствующего минерального вещества. С другой стороны, санитарный анализ - это определение присутствующего органического вещества. Физические свойства воды не дают убедительных доказательств ее чистоты, поскольку вода может быть непригодна для питья и в то же время быть совершенно прозрачной и без запаха. Также нельзя полагаться на простые методы, часто используемые для проверки чистоты воды. Только опытный химик может провести такие методы анализа, на которые можно положиться.

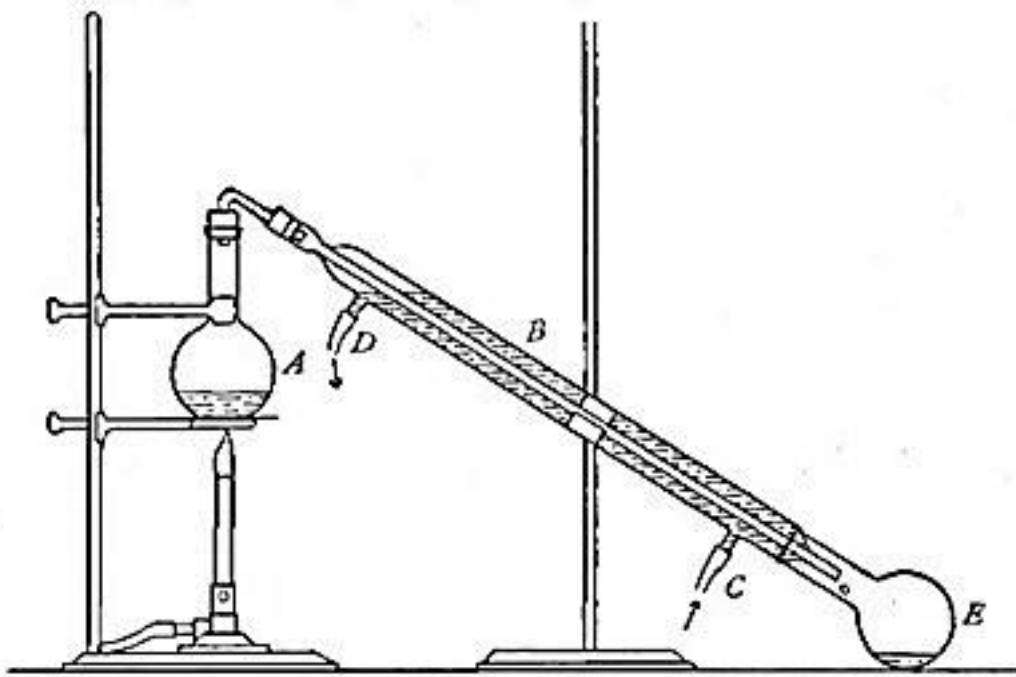


Рис. 24

Очистка воды. Для очистки воды используются три основных метода, а именно *дистилляция, фильтрация и кипячение.*

1. **Дистилляция.** Наиболее эффективным способом очистки природных вод является процесс дистилляции. Он заключается в кипячении воды и конденсации пара. На рис. 24 показан процесс дистилляции, который обычно проводится в лаборатории. В колбу наливают обычную воду *A* и кипятят. Пар пропускается через конденсатор *B*, который по существу состоит из узкой стеклянной трубки, запаянной в более крупную, пространство между ними заполнено холодной водой, которая поступает при *температуре* и выходит при *D*. Таким образом, внутренняя трубка остается прохладной, и пар, проходящий через нее, конденсируется. Вода, образующаяся при конденсации пара, собирается в приемнике *E* и называется *дистиллированной* водой. Такая вода практически чиста, поскольку примеси нелетучие и остаются в колбе *A*.

Промышленная дистилляция. При приготовлении дистиллированной воды в больших объемах пар образуется в котле или другом металлическом контейнере и конденсируется путем пропускания его по трубе, изготовленной из металла, обычно олова. Эта труба намотана по спирали и окружена потоком холодной воды. Дистиллированная вода используется химиками почти во всей своей работе. Он также используется при производстве искусственного льда и для производства питьевой воды.

Фракционная дистилляция. При приготовлении дистиллированной воды очевидно, что если природная вода содержит какое-либо летучее вещество, то ее пары будут проходить через нее и конденсироваться вместе с паром, так что дистиллят не будет чистой водой. Однако даже такие смеси, как правило, могут быть разделены повторной дистилляцией. Таким образом, если дистиллировать смесь воды (температура кипения 100°) и спирта (температура кипения 78°), то спирт, имеющий более низкую температуру кипения, имеет тенденцию дистиллироваться первым, за ним следует вода. Однако разделение этих двух веществ не является совершенным,

но может быть достигнуто почти таким же путем повторных дистилляций. Процесс отделения смеси летучих веществ путем дистилляции известен как *фракционная дистилляция*.

2. Фильтрация. В процессе дистилляции практически удаляются все нелетучие посторонние вещества, как минеральные, так и органические. Однако при очистке воды для питьевых целей необходимо только устранить последнюю или сделать ее безвредной. Обычно это делается либо путем фильтрации, либо кипячения. При фильтрации вода пропускается через некоторую среду, которая удерживает органические вещества. Обычный древесный уголь - это пористое вещество, и при контакте с ним органические вещества, содержащиеся в воде, конденсируются в его порах. Поэтому он хорошо адаптирован к конструкции фильтров. Чтобы такие фильтры были эффективными, их необходимо содержать в чистоте, поскольку очевидно, что древесный уголь бесполезен после заполнения его пор. Более эффективным типом фильтра является фильтр Чемберлена-Пастера. При этом вода пропускается через пористую цилиндрическую чашу, поры в которой настолько малы, что вытягивают органическое вещество.

Городские фильтрующие слои. Для очистки городского водоснабжения из песка и гравия готовят большие фильтровальные площадки, и воде дают возможность фильтроваться через них. Некоторые примеси отфильтровываются фильтром, в то время как другие разлагаются под действием определенных видов бактерий, присутствующих в песке. На рис. 25 показано поперечное сечение части фильтра, используемого для очистки водоснабжения Филадельфии. Вода фильтруется через песок и гравий и поступает в пористую трубу А, из которой она перекачивается в городскую сеть. Фильтры закрыты для предотвращения замерзания воды в холодную погоду.

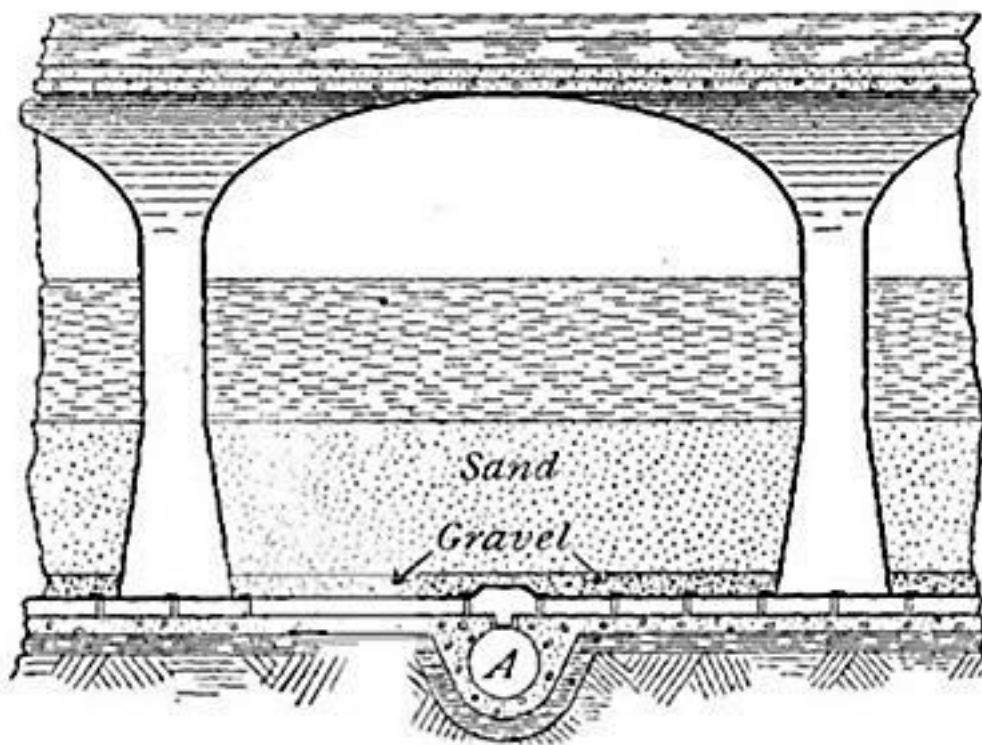


Рис. 25

3. Кипячение. Более простой и не менее эффективный метод очистки воды для питьевых целей заключается в кипячении воды. Именно микробы, содержащиеся в воде, делают ее опасной для здоровья. Эти микробы являются живыми формами материи. Если вскипятить воду, микробы погибают, и вода становится безопасной. Хотя эти микробы уничтожаются теплом, холод оказывает на них незначительное воздействие. Таким образом, Дьюар, работая с жидким водородом, подвергал некоторые из этих мельчайших форм жизни воздействию температуры кипящего водорода (-252°), не убивая их.

Самоочищение воды. Давно известно, что вода, загрязненная органическими веществами, имеет тенденцию к самоочищению при контакте с воздухом. Это связано с тем, что вода поглощает небольшое количество кислорода из воздуха, который постепенно окисляет органические вещества, присутствующие в воде. Хотя вода, несомненно, очищается таким образом, нельзя полагаться на этот метод для очистки загрязненной воды таким образом, чтобы сделать ее безопасной для питья.

Физические свойства. Чистая вода - это жидкость без запаха и вкуса, бесцветная в тонких слоях, но имеющая голубоватый оттенок при наблюдении через значительную толщину. Она затвердевает при 0° и кипит при 100° при нормальном давлении в одну атмосферу. При увеличении давления повышается температура кипения. При охлаждении вода постоянно сжимается, пока не будет достигнута температура 4° . Затем она расширяется. Вода примечательна своей способностью растворять другие вещества и является лучшим известным растворителем. Растворы твердых веществ в воде чаще используются в химической работе, чем твердые вещества, поскольку химическое взаимодействие между веществами протекает легче, когда они находятся в растворе, чем когда они находятся в твердом состоянии.

Химические свойства. Вода - очень стабильное вещество, или, другими словами, она не подвергается легкому разложению. Для разложения его на элементы одним нагреванием требуется очень высокая температура; например, при 2500° разлагается только около 5% от всего количества. Хотя вода очень устойчива к нагреванию, она может разлагаться другими способами, например, под действием электрического тока или некоторыми металлами.

Теплота образования и теплота разложения равны. Тот факт, что для разложения воды на водород и кислород необходима очень высокая температура, согласуется с тем фактом, что при соединении водорода и кислорода выделяется большое количество тепла; поскольку было доказано, что тепло, необходимое для разложения соединения на его элементы (теплота разложения), равно теплоте, выделяемой при образовании соединения из его элементов (теплота образования).

Кристаллизационная вода. Когда твердое вещество растворяют в воде и дают полученному раствору выпариться, твердое вещество отделяется, часто в виде кристаллов. Было обнаружено, что кристаллы многих соединений, хотя и совершенно сухие, при нагревании выделяют определенное количество воды, при этом вещество теряет свою кристаллическую форму. Такая вода называется *водой кристаллизации*. Ее количество варьируется в зависимости от различных соединений, но совершенно определено для одного и того же соединения. Таким образом, если совершенно сухой кристалл медного купороса сильно нагреть в пробирке, выделяется вода, которая конденсируется по бокам пробирки, и кристалл крошится в легкий порошок. Вес выделяющейся воды всегда равен ровно 36,07% от веса нагретых кристаллов медного купороса. Следовательно, вода должна находиться в химической

комбинации с веществом, составляющим кристалл; ибо, если ее просто смешать с ним или прилипнуть к нему, вещество не только будет казаться влажным, но и количество присутствующего вещества, несомненно, изменится. Комбинация, однако, должна быть очень слабой, поскольку вода часто удаляется даже при слабом нагревании. Действительно, в некоторых случаях вода не используется при простом воздействии воздуха. Говорят, что такие соединения являются *выцветающими*. Так, кристалл сульфата натрия (глауберова соль) под воздействием воздуха рассыпается в мелкий порошок вследствие выхода из него кристаллизационной воды. Другие вещества обладают прямо противоположным свойством: они впитывают влагу при контакте с воздухом. Например, если немного сухого хлорида кальция поместить во влажный воздух, то в течение нескольких часов он впитает достаточное количество влаги, чтобы раствориться. Говорят, что такие вещества *расплывчатые*. Расплывающаяся масса служит хорошим подсушивающим или *осушающим* средством. Мы уже использовали хлорид кальция в качестве агента для поглощения влаги из водорода. Многие вещества, такие как, например, кварц, образуют кристаллы, которые не содержат кристаллизационной воды.

Механически закрытая вода. Кристаллизационную воду необходимо тщательно отличать от воды, которая механически заключена в кристалл и которая может быть удалена путем измельчения кристалла в порошок и сушки. Таким образом, когда кристаллы обычной соли нагреваются, вода, заключенная в кристалле, превращается в пар, и кристалл ломается с хрустящим звуком. Говорят, что такие кристаллы *дряхлеют*. То, что эта вода не смешивается, доказывается тем фактом, что ее количество варьируется и что она обладает всеми свойствами воды.

Использование воды. Важность воды в ее отношении к жизни и коммерции слишком хорошо известна, чтобы требовать комментариев. Также была отмечена его важность для химика. Остается обратить внимание на тот факт, что он используется в качестве стандарта во многих физических измерениях. Таким образом, 0 ° и 100° по шкале Цельсия - это соответственно точки замерзания и кипения воды при нормальном давлении. Вес 1 куб. см воды в точке ее наибольшей плотности является единицей веса в метрической системе, а именно граммом. Он также используется в качестве единицы измерения плотности жидкостей и твердых тел, а также для измерения количества тепла.

ДИОКСИД ВОДОРОДА

Состав. Как было показано, 1 весовая часть водорода соединяется с 7,94 весовыми частями кислорода с образованием воды. Однако возможно получить второе соединение водорода и кислорода, отличающееся от воды по составу тем, что 1 весовая часть водорода соединяется с 2×7,94, или 15,88 частями, кислорода. Это соединение называется *диоксидом водорода* или *перекисью водорода*, приставки *di-* и *per-* означают, что оно содержит больше кислорода, чем оксида водорода, который является химическим названием воды.

Приготовление. Диоксид водорода не может быть получен дешево прямым соединением водорода и кислорода, поэтому необходимо использовать косвенные методы. Обычно его получают путем воздействия раствора серной кислоты на диоксид бария. Происходящее изменение можно обозначить следующим образом:

серная кислота + сернистого бария = сульфат бария + водород двуокись

-----	-----	-----	-----
водородной	бария	бария,	водорода,
серы,	кислорода,	серы,	кислорода
Кислород	кислорода		

Другими словами, барий и водород в двух соединениях меняются местами. С помощью этого метода получают разбавленный раствор диоксида в воде. Диоксид можно отделить от воды фракционной дистилляцией. Однако это сопряжено с большими трудностями, поскольку чистый диоксид взрывоопасен. Дистилляцию проводят при уменьшенном давлении, чтобы максимально снизить температуру кипения; в противном случае высокая температура приведет к разложению диоксида.

Свойства. Чистый диоксид водорода представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость плотностью 1,49. Его наиболее характерным свойством является легкость, с которой он разлагается на воду и кислород. Одна весовая часть водорода способна прочно удерживать только 7,94 части кислорода. Таким образом, дополнительные 7,94 части кислорода, присутствующие в диоксиде водорода, легко выделяются, соединение распадается на воду и кислород. Это разложение сопровождается выделением значительного количества тепла. В разбавленном растворе диоксид водорода довольно стабилен, хотя такой раствор следует хранить в темном, прохладном месте, поскольку как тепло, так и свет способствуют разложению диоксида.

Применение. Растворы диоксида водорода используются в основном в качестве окислителей. Раствор, продаваемый аптеками, содержит 3% диоксида и используется в медицине в качестве антисептика. Его использование в качестве антисептика зависит от его окисляющих свойств.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Почему химики используют дистиллированную воду для приготовления растворов, а не фильтрованную воду?
2. Как вы могли бы определить общее количество твердого вещества, растворенного в образце воды?
3. Как вы могли бы определить, является ли данный образец воды дистиллированной?
4. Как можно определить присутствие воздуха, растворенного в воде?
5. Как можно определить количество воды в таких продуктах, как хлеб или картофель?
6. Обязательно ли лед, замороженный из нечистой воды, будет свободен от болезнетворных микробов?
7. Предположим, что максимальная плотность воды была при 0 ° вместо 4 °. какое влияние это оказало бы на образование льда на водоемах?
8. Возможно ли, чтобы вещество содержало как механически заключенную воду, так и воду кристаллизации?

9. Если пар нагреть до 2000° и снова охладить, произошли ли какие-либо химические изменения в паре?
10. Почему холодная вода подается в C вместо D (рис. 24)?
11. Упомяните, по крайней мере, два преимущества металлического конденсатора перед стеклянным.
12. Нарисуйте схему аппарата, используемого в вашей лаборатории для подачи дистиллированной воды.
13. 20 куб. см водорода и 7 куб. см кислорода помещают в эвдиометр, и смесь взрывается. (a) Сколько кубических сантиметров образуется водяного пара? (b) Какой газ и в каком количестве остается в избытке?
14. (a) Какой вес воды может образоваться при сгорании 100 л водорода, измеренный в стандартных условиях? (b) Какой объем кислорода потребуется для (a)? (c) Какой вес хлората калия необходим для получения такого количества кислорода?
15. Какое массовое содержание кислорода содержится в 1 кг. обычного раствора диоксида водорода? Какой объем кислорода выделяется при разложении этого веса диоксида на воду и кислород (измеренный в стандартных условиях)?
-

ГЛАВА V

АТОМНАЯ ТЕОРИЯ

Три фундаментальных закона материи. Прежде чем мы сможем получить какое-либо очень определенное представление о структуре материи и о том, каким образом различные виды веществ химически воздействуют друг на друга, необходимо ясно представлять себе три фундаментальных закона материи. Эти законы были установлены экспериментальным путем, и поэтому любая концепция, которая может быть сформирована относительно материи, должна соответствовать им. Законы следующие:

Закон сохранения вещества. Этот закон уже был затронут во вводной главе и в дальнейшем обсуждении не нуждается. Напомним, что это можно сформулировать так: *Материю нельзя ни создать, ни уничтожить, хотя она может быть преобразована из одной формы в другую.*

Закон определенной композиции. На заре развития химии было много дискуссий относительно того, всегда ли состав данного соединения в точности одинаков или же он подвержен некоторым изменениям. Два француза, Бертолле и Пруст, были лидерами в этой дискуссии, и для решения этого вопроса было проведено множество полезнейших экспериментов. Их эксперименты, как и все последующие, показали, что состав чистого химического соединения всегда в точности одинаков. Вода, получаемая путем плавления чистого льда, конденсации пара, сжигания водорода в кислороде, всегда содержит 11,18% водорода и 88,82% кислорода. Красный оксид ртути, из какого бы источника он ни был получен,

содержит 92,6% ртути и 7,4% кислорода. Эта истина известна как *закон определенного состава*, и ее можно сформулировать так: *состав химического соединения никогда не меняется*.

Закон кратной пропорции. Однако уже отмечалось, что водород и кислород соединяются в двух разных соотношениях с образованием воды и диоксида водорода соответственно. Следует заметить, что этот факт не противоречит закону определенного состава, поскольку образуются совершенно разные вещества. Эти соединения отличаются друг от друга по составу, но состав каждого из них всегда постоянен. Эта способность двух элементов соединяться более чем в одном соотношении наблюдается очень часто. Углерод и кислород соединяются в двух различных соотношениях; азот и кислород соединяются, образуя целых пять различных соединений, каждое из которых имеет свой собственный точный состав.

В первом десятилетии прошлого века Джон Далтон, английский школьный учитель и философ, попытался найти некое правило, справедливое для соотношений, в которых сочетаются два данных вещества. Его исследования выявили очень простое соотношение, которое будет ясно из следующих примеров. В воде водород и кислород соединяются в соотношении 1 весовая часть водорода к 7,94 весовым частям кислорода. В диоксиде водорода 1 весовая часть водорода соединяется с 15,88 весовыми частями кислорода. Следовательно, соотношение между количествами кислорода, которые соединяются с таким же количеством водорода с образованием воды и диоксида водорода соответственно, составляет 7,94:15,88, или 1:2.



ДЖОН ДАЛЬТОН

(англичанин) (1766-1844)

Разработал атомную теорию; провел множество исследований свойств и состава газов. Его книга под названием "Новая система химической философии" оказала большое влияние на развитие химии

Аналогично, элемент железо соединяется с кислородом с образованием двух оксидов, один из которых черный, а другой красный. Анализом было показано, что первый содержит 1 весовую часть железа в сочетании с 0,286 весовых частей кислорода, в то время как второй содержит 1

весовую часть железа в сочетании с 0,429 весовых частей кислорода. Здесь мы снова обнаруживаем, что количества кислорода, которые соединяются с одним и тем же фиксированным количеством железа с образованием двух соединений, находятся в соотношении малых целых чисел, а именно 2: 3.

Можно было бы привести множество других примеров этого простого соотношения, поскольку было обнаружено, что оно справедливо во всех случаях, когда из одних и тех же элементов образуется более одного соединения. Закон кратной пропорции Дальтона утверждает эти факты следующим образом: *Когда любые два элемента, А и В, объединяются с образованием более чем одного соединения, количества В, которые соединяются с любым фиксированным количеством А, имеют отношение малых целых чисел друг к другу.*

Гипотеза, необходимая для объяснения законов материи. Эти три обобщения называются *законами*, потому что они кратким языком выражают истины, которые, как установлено тщательным экспериментом, справедливы во всех случаях. Они не предлагают никакого объяснения фактов, а просто констатируют их. Человеческий разум, однако, не довольствуется простыми голыми фактами, но всегда стремится найти объяснение фактам. Предположение, которое предлагается для объяснения такого набора фактов, называется *гипотезой*. Предположение, которое Дальтон выдвинул для объяснения трех законов материи, названное *атомной гипотезой*, было продиктовано его взглядом на строение материи, и оно включает в себя три различных предположения относительно природы материи и химического действия. Дальтон не смог доказать истинность этих предположений, но он увидел, что если они верны, то законы материи становятся очень простыми для понимания.

Атомная гипотеза Дальтона. Вот три предположения, которые Дальтон сделал относительно природы материи и которые вместе составляют атомную гипотезу:

1. Все элементы состоят из мельчайших независимых частиц, которые Дальтон обозначил как *атомы*.
2. Все атомы одного и того же элемента имеют равные массы; атомы разных элементов имеют разные массы; при любом изменении, которому подвергается атом, его масса не меняется.
3. Когда два или более элемента объединяются с образованием соединения, действие заключается в объединении определенного небольшого числа атомов каждого элемента с образованием небольшой частицы соединения. Следовательно, мельчайшие частицы данного соединения совершенно одинаковы по количеству и видам атомов, которые они содержат, а большие массы веществ представляют собой просто скопления этих мельчайших частиц.

Молекулы и атомы. Дальтон применил название "атом" не только к мельчайшим частицам элементов, но и к наименьшим частицам соединений. Позже итальянский ученый Авогадро указал на тот факт, что эти два понятия различны, поскольку мельчайшая частица элемента представляет собой единицу, в то время как частица соединения должна содержать по крайней мере две единицы. Он предложил название *молекула* для наименьшей частицы соединения, которая может существовать, сохранив название *атом* для наименьшей частицы элемента. В соответствии с этим различием мы можем определить атом и молекулу следующим образом: *Атом - это наименьшая частица элемента, которая может существовать. Молекула - это мельчайшая частица соединения, которая может существовать.* В следующей главе будет показано, что иногда два или более атомов одного и того же элемента соединяются друг с

другом, образуя молекулы элемента. Таким образом, в то время как термин "атом" применим только к элементам, термин "молекула" применим как к элементам, так и к соединениям.

Атомная гипотеза и законы материи. Предположив, что атомная гипотеза верна, давайте теперь посмотрим, согласуется ли она с законами материи.

1. *Атомная гипотеза и закон сохранения материи.* Очевидно, что если атомы никогда не меняют своей массы при любых изменениях, которым они подвергаются, то общее количество вещества никогда не может измениться и должен соблюдаться закон сохранения вещества.

2. *Атомная гипотеза и закон определенного состава.* Согласно третьему предположению, когда железо соединяется с серой, соединение происходит между определенным количеством атомов двух видов. В простейшем случае один атом одного элемента соединяется с одним атомом другого. Если атомы серы и железа никогда не изменяют свои соответствующие массы, когда они соединяются, образуя молекулу сульфида железа, то все молекулы сульфида железа будут содержать равное количество железа, а также серы. Следовательно, любая масса, состоящая из молекул сульфида железа, будет содержать ту же массовую долю железа, что и отдельные молекулы сульфида железа. Сульфид железа, из какого бы источника он ни был, будет иметь одинаковый состав, который соответствует закону определенного состава.

3. *Атомная гипотеза и закон кратной пропорции.* Но этот простейший случай не всегда может быть единственным. При других условиях один атом железа мог бы соединиться с двумя атомами серы, образуя молекулу второго соединения. В таком случае один атом железа был бы в сочетании с вдвое большей массой серы, чем в первом соединении, поскольку все атомы серы имеют равные массы. То, что верно для одной молекулы, будет верно и для любого из них; следовательно, если отобрать такие количества этих двух соединений, которые содержат одинаковое количество железа, то одно будет содержать в два раза больше серы, чем другое.

Комбинация между атомами, конечно, может происходить в других простых соотношениях. Например, два атома одного элемента могут сочетаться с тремя или пятью атомами другого. Во всех подобных случаях ясно, что закон множественной пропорции должен оставаться в силе. Ибо при выборе такого количества двух видов молекул, которые имеют одинаковое количество атомов одного вида, числа атомов другого вида будут находиться в некотором простом соотношении друг к другу, и, следовательно, их веса будут находиться в таком же простом соотношении.

Проверка гипотезы. Предпринимались попытки найти соединения, которые не соответствуют этим законам, но все подобные попытки заканчивались неудачей. Если бы такие соединения были найдены, законы перестали бы быть верными, и гипотеза Дальтона утратила бы ценность. Когда гипотеза была проверена всеми возможными экспериментальными способами и по-прежнему оказывается согласующейся с фактами по данному делу, она называется *теорией*. Сейчас мы говорим скорее об атомной теории, чем об атомной гипотезе.

Ценность теории. Ценность теории двояка. Это помогает в ясном понимании законов природы, потому что дает разумное представление о том, почему эти законы должны действовать.

Теория также приводит к открытиям. Обычно бывает так, что при проверке теории продельвается большая ценная работа и обнаруживается много новых фактов. Почти любая теория, объясняющая данные законы, влечет за собой ряд следствий, помимо законов, которые

она пытается объяснить. Эксперимент скоро покажет, соответствуют ли эти факты предсказаниям теории. Таким образом, атомная теория Дальтона предсказала многие свойства газов, которые с тех пор были подтверждены экспериментом.

Атомные веса. Было бы большим преимуществом при изучении химии, если бы мы могли определять веса различных типов атомов. Очевидно, что это невозможно сделать напрямую. Они настолько малы, что их невозможно увидеть даже в самый мощный микроскоп. Подсчитано, что потребовалось бы 200 000 000 атомов водорода, расположенных бок о бок, чтобы составить ряд длиной в один сантиметр. Никакие весы не могут взвесить такие крошечные предметы. Однако можно определить их относительный вес, то есть насколько один из них тяжелее другого. *Об этих относительных весах атомов говорят как об атомных весах элементов.*

Если бы элементы могли соединяться только одним способом — один атом одного с одним атомом другого, — проблема определения атомных весов была бы очень простой. Нам просто нужно было бы взять какой-нибудь один удобный элемент в качестве стандарта и экспериментально определить, сколько каждого другого элемента будет сочетаться с его фиксированным весом. Найденные таким образом соотношения будут такими же, как и между атомами элементов, и, таким образом, мы должны иметь их относительные атомные веса. Закон кратной пропорции обращает внимание на тот факт, что атомы соединяются в соотношениях, отличных от 1: 1, и нет прямого способа определить, какое из нескольких соединений в данном случае состоит из одного атома каждого элемента, если таковое вообще имеется.

Если бы был найден какой-нибудь способ определить, насколько вся молекула соединения тяжелее атома, выбранного в качестве стандарта, — то есть определить молекулярные массы соединений, — проблема могла бы быть решена, хотя ее решение было бы не совсем простым делом. Существуют способы определения молекулярных масс соединений, и существуют другие эксперименты, которые проливают свет непосредственно на относительные веса атомов. Эти методы не могут быть описаны до тех пор, пока не будут изучены факты, на которых они основаны. Пока будет достаточно предположить, что этим методам можно доверять.

Стандарт атомных весов. Поскольку атомные веса указаны просто относительно какого-то одного элемента, выбранного в качестве стандарта, очевидно, что любой из элементов может служить этим стандартом и что его атому может быть присвоено любое удобное значение. Когда-то в качестве этого стандарта принимали кислород со значением 100, а атомные веса других элементов выражали в терминах этого стандарта. Казалось бы, более рационально взять элемент с наименьшим атомным весом в качестве стандарта и присвоить ему единицу измерения; соответственно, в качестве стандарта был взят водород с атомным весом 1. Однако совсем недавно эта единица измерения была заменена кислородом с атомным весом 16.

Почему кислород выбран в качестве стандарта для определения атомного веса. При определении атомного веса элемента необходимо найти вес элемента, который сочетается с определенным весом другого элемента, предпочтительно элемента, выбранного в качестве стандарта. Поскольку кислород соединяется с элементами гораздо легче, чем водород, образуя определенные соединения, он гораздо лучше приспособлен для стандартного элемента и, соответственно, заменил водород в качестве стандарта. Весу атома кислорода может быть присвоено любое определенное значение. Однако при присвоении ему значения удобно выбрать целое число и как можно меньшее число, не делая атомный вес любого другого

элемента меньше единицы. По этим причинам число 16 было выбрано в качестве атомного веса кислорода. Это делает атомный вес водорода равным 1,008, так что разница между приемом кислорода за единицу 16 и водорода за единицу 1 невелика.

Атомные веса элементов приведены в Приложении.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Было обнаружено, что два соединения имеют следующий состав: (a) кислород = 69,53%, азот = 30,47%; (b) кислород = 53,27%, азот = 46,73%. Покажите, что в этом случае справедлив закон кратной пропорции.

2. Было обнаружено, что два соединения имеют следующий состав: (a) кислород = 43,64%, фосфор = 56,36%; (b) кислород = 56,35%, фосфор = 43,65%. Покажите, что в этом случае справедлив закон кратной пропорции.

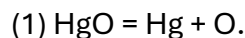
3. Почему Дальтон предположил, что все атомы данного элемента имеют одинаковый вес?

ГЛАВА VI

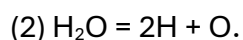
ХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ И РАСЧЕТЫ

Формулы. Поскольку молекула любого химического соединения состоит из определенного числа атомов, и это число никогда не меняется без нарушения идентичности соединения, очень удобно представлять состав соединения, указывая состав его молекул. Это можно сделать очень легко, используя символы атомов для обозначения количества и вида атомов, составляющих молекулу. Таким образом, HgO будет представлять собой оксид ртути, молекула которого, как было обнаружено, содержит по 1 атому ртути и кислорода. H₂O будет представлять воду, молекулы которой состоят из 1 атома кислорода и 2 атомов водорода, причем цифра в нижнем индексе указывает на количество атомов элемента, символ которого предшествует ему. H₂ТАКИМ образом, будет обозначать серную кислоту, молекулы которой содержат 2 атома водорода, 1 серы и 4 кислорода. Комбинация символов, представляющая молекулу вещества, называется его *формулой*.

Уравнения. Когда данное вещество подвергается химическому изменению, это изменение можно представить с помощью таких символов и формул. В предыдущей главе было показано, что оксид ртути разлагается при нагревании с образованием ртути и кислорода. Это можно выразить очень кратко в виде уравнения

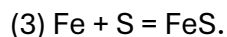


При электролизе воды из нее образуются два новых вещества, водород и кислород. Это утверждение в виде уравнения имеет вид

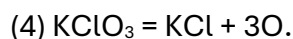


Коэффициент перед символом водорода указывает на то, что одна молекула воды при разложении дает два атома водорода.

Аналогичным образом сочетание серы с железом выражается уравнением



Разложение хлората калия при нагревании происходит так, как представлено уравнением



Чтение уравнений. Поскольку уравнения - это просто своего рода сокращенный способ обозначения химических изменений, происходящих при определенных условиях, при чтении уравнения следует указывать полное утверждение, за которым оно стоит. Уравнение (1) следует читать так: "Оксид ртути при нагревании дает ртуть и кислород"; уравнение (2) эквивалентно утверждению: "При электролизе воды образуются водород и кислород"; уравнение (3): "При совместном нагревании железо и сера соединяются с образованием сульфида железа"; уравнение (4): "Хлорат калия при нагревании дает хлорид калия и кислород".

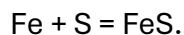
Знания, необходимые для написания уравнений. Для правильного написания таких уравнений требуется значительный объем точных знаний. Таким образом, в уравнении (1) тот факт, что красный оксид ртути имеет состав, представленный формулой HgO , что он разлагается под действием тепла, что при этом разложении образуются ртуть и кислород, а никаких других продуктов нет, — все эти факты должны быть установлены точным экспериментом, прежде чем можно будет записать уравнение. Уравнение, выражающее эти факты, тогда будет иметь большую ценность.

Получив уравнение, описывающее поведение оксида ртути при нагревании, не стоит предполагать, что другие оксиды будут вести себя аналогичным образом. Оксид железа (FeO) во многих отношениях напоминает оксид ртути, но при нагревании он вообще не претерпевает изменений. Диоксид марганца, черное вещество, используемое при получении кислорода, имеет формулу MnO_2 . При нагревании этого вещества выделяется кислород, но металлический марганец не выделяется; вместо этого образуется другой оксид марганца, содержащий меньше кислорода. Уравнение, представляющее реакцию, имеет вид



Классы реакций. Когда в веществе происходит химическое изменение, говорят, что вещество подвергается реакции. Хотя при изучении химии можно встретить очень много различных реакций, все они могут быть сгруппированы под следующими заголовками.

1. *Сложение.* Это простейший вид химического действия. Он заключается в соединении двух или более веществ для получения нового вещества. Примером может служить сочетание железа с серой:

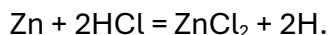


2. *Разложение.* Это процесс, обратный добавлению, когда вещество, подвергающееся реакции, распадается на составляющие. Примером может служить разложение оксида ртути: $\text{HgO} = \text{Hg} + \text{O}$.

3. *Замена.* Иногда элемент в свободном состоянии может воздействовать на соединение таким образом, что он заменяет один из элементов соединения, высвобождая его, в свою очередь. При изучении элемента водорода было указано, что водород удобнее всего получать действием серной или соляной кислоты на цинк. При использовании серной кислоты вместе с водородом образуется вещество, называемое сульфатом цинка, состав которого представлен формулой ZnSO_4 . Уравнение имеет вид



При использовании соляной кислоты продуктами реакции являются хлорид цинка и водород:

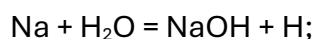


Когда вместо цинка используется железо, уравнение имеет вид

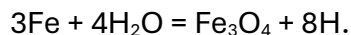


Эти реакции весьма схожи, как видно из рассмотрения уравнений. В каждом случае 1 атом металла заменяет 2 атома водорода в кислоте, и водород выделяется в виде газа. Когда элемент в свободном состоянии, такой как цинк в только что приведенных уравнениях, заменяет какой-либо один элемент в соединении, освобождая его от химического соединения, этот акт называется *замещением*.

Другими реакциями, иллюстрирующими замещение, являются действие натрия на воду,



и действие нагретого железа на воду,

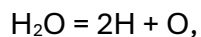


4. *Двойное разложение.* При обработке диоксида бария (BaO_2) серной кислотой образуются два соединения, а именно диоксид водорода (H_2O_2) и сульфат бария (BaSO_4). Уравнение имеет вид



В этой реакции будет видно, что два элемента барий и водород просто меняются местами. Такая реакция называется *двойным разложением*. Мы встретимся со многими примерами химических реакций такого рода.

Химические уравнения являются количественными. Использование символов и формул для выражения химических изменений имеет еще одно большое преимущество. Таким образом, согласно уравнению



1 молекула воды разлагается на 2 атома водорода и 1 атом кислорода. Но, как мы видели, относительные веса атомов известны: у водорода они равны 1,008, а у кислорода - 16. Следовательно, молекула воды, состоящая из 2 атомов водорода и 1 атома кислорода, должна весить относительно $2,016 + 16$, или 18,016. Количество водорода в этой молекуле должно составлять $2,016/18,016$, или 11,18% от общего количества, в то время как количество кислорода должно составлять $16/18,016$, или 88,82% от общего количества. Теперь, поскольку любое определенное количество воды является просто суммой огромного количества молекул воды, ясно, что доли, представляющие относительные количества водорода и кислорода, присутствующие в молекуле, должны также выражать относительные количества водорода и кислорода, присутствующие в любом количестве воды. Так, например, в 20 г воды содержится $2,016/18,016 \times 20$, или 2,238 г водорода, и $16/18,016 \times 20$, или 17,762 г кислорода. Эти результаты относительно состава воды, конечно, в точности согласуются с фактами, полученными в результате экспериментов, описанных в главе о воде, поскольку именно благодаря этим экспериментам водороду и кислороду присвоены значения 1,008 и 16 соответственно.

Часто бывает проще производить вычисления такого рода в виде пропорции, а не дробями. Поскольку молекула воды и два атома водорода, которые она содержит, имеют соотношение по массе 18,016: 2,016, любая масса воды имеет одинаковое соотношение между ее общим весом и весом содержащегося в ней водорода. Следовательно, чтобы найти количество граммов (x) водорода в 20 г воды, у нас есть пропорция

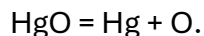
$$18,016 : 2,016 :: 20 \text{ г.} : x \text{ (граммы водорода)}.$$

Решая для x, мы получаем 2,238 для количества граммов водорода. Аналогично, чтобы найти количество (x) кислорода, присутствующего в 20 г воды, у нас есть пропорция

$$18,016 : 16 :: 20 : x$$

из которого мы находим, что $x = 17,762 \text{ г.}$

Опять же, предположим, мы хотим определить, какой вес кислорода можно получить из 15 г оксида ртути. Уравнение, представляющее разложение оксида ртути, имеет вид



Относительные массы атомов ртути и кислорода равны соответственно 200 и 16.

Следовательно, относительная масса молекулы оксида ртути должна быть равна их сумме, или 216. Молекула оксида ртути и атом кислорода, который он содержит, имеют соотношение 216:16. Следовательно, такое же соотношение должно соблюдаться между весом любого данного количества оксида ртути и весом кислорода, который он содержит. Следовательно, чтобы найти массу кислорода в 15 г оксида ртути, у нас есть пропорция

$$216 : 16 :: 15 : x \text{ (граммы кислорода).}$$

С другой стороны, предположим, мы хотим приготовить, скажем, 20 г кислорода. Проблема состоит в том, чтобы выяснить, какой вес оксида ртути даст 20 г кислорода. Очевидно, что соблюдается следующая пропорция

$$216 : 16 :: x \text{ (граммы оксида ртути)} : 20;$$

из чего получаем $x = 270$.

При получении водорода действием серной кислоты на цинк, согласно уравнению,



предположим, что имеется 50 г цинка; пусть это потребуется для расчета массы водорода, который может быть получен. Будет видно, что 1 атом цинка высвобождает 2 атома водорода. Массовое соотношение цинка к атому водорода составляет 65,4: 1,008; 1 атома цинка к 2 атомам водорода - 65,4: 2,016. Цинк и водород будут связаны в этой реакции в том же соотношении, сколько бы атомов цинка ни было задействовано. Следовательно, в пропорции

$$65.4 : 2.016 :: 50 : x,$$

x будет массой водорода, высвобождаемого 50 г цинка. Вес сульфата цинка, получаемого в то же время, можно определить по пропорции

$$65.4 : 161.46 :: 50 : x;$$

где 161,46 - молекулярная масса сульфата цинка, а x - масса образовавшегося сульфата цинка. Аналогичным образом, вес израсходованной серной кислоты может быть рассчитан исходя из пропорции

$$65.4 : 98.076 :: 50 : x.$$

Эти простые вычисления возможны благодаря тому, что символы и формулы в уравнениях представляют относительные веса веществ, участвующих в химической реакции. Когда после определения относительных весов атомов было решено разрешить обозначение этих

относительных весов символами, уравнение или формула, использующие символы, становится констатацией определенного числового факта, и на нем могут быть основаны вычисления.

Химические уравнения не алгебраические. Хотя химические уравнения являются количественными, необходимо четко понимать, что они не являются алгебраическими. Беглый взгляд на уравнения

$$7 + 4 = 11, 8 + 5 = 9 + 4$$

сразу покажет, что они верны. Уравнения



одинаково верны в алгебраическом смысле, но эксперимент показывает, что химически верно только первое, поскольку оксид железа (FeO) не может быть непосредственно разложен на железо и кислород. Только те уравнения, которые были найдены путем тщательного эксперимента для выражения реального химического превращения, верного как для видов веществ, так и для весов, имеют какое-либо значение.

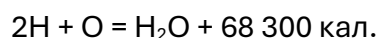
Таким образом, химические формулы и уравнения представляют собой краткий способ качественного и количественного представления фактов, которые, как было установлено экспериментальным путем, являются истинными в отношении состава веществ и изменений, которым они подвергаются.

Формулы, представляющие кристаллизационную воду. Исследование веществ, содержащих кристаллизационную воду, показало, что в каждом случае вода присутствует в таком весовом соотношении, которое легко может быть представлено формулой. Например, сульфат меди (CuSO_4) и вода соединяются в соотношении 1 молекула сульфата к 5 молекулам воды; сульфат кальция (CaSO_4) и вода соединяются в соотношении 1: 2 с образованием гипса. Эти факты выражаются в написании формул для двух веществ с точкой между ними. Таким образом, формула кристаллизованного сульфата меди - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; формула гипса - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

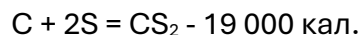
Теплота реакции. Часто обращалось внимание на тот факт, что химические изменения обычно сопровождаются изменениями температуры. В целом было обнаружено, что при каждом химическом действии тепло либо поглощается, либо отдается. Используя подходящую единицу измерения теплоты, изменение теплоты в ходе химической реакции может быть выражено в уравнении для реакции.

Тепло нельзя измерить с помощью одного только термометра, поскольку термометр измеряет интенсивность тепла, а не его количество. Самый простой способ измерить количество тепла - это отметить, насколько теплым будет определенное количество данного вещества, выбранного в качестве стандарта. В качестве стандарта была выбрана вода, а единица измерения теплоты называется калорией. Калория определяется как количество тепла, необходимое для повышения температуры одного грамма воды на один градус.

С помощью этого устройства легко указать изменения температуры в данной химической реакции. Уравнение

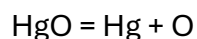


означает, что при соединении 2,016 г водорода с 16 г кислорода образуется 18,016 г воды и 68 300 кал. освобождены.

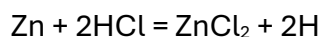


означает, что расходы составят 19 000 кал. требуется, чтобы 12 г углерода соединились с 64,12 г серы с образованием 76,12 г сероуглерода. В этих уравнениях следует отметить, что символы обозначают столько граммов вещества, сколько единиц веса атомов, представленных символами. Это всегда подразумевается в уравнениях, где задается теплота реакции.

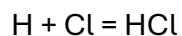
Условия химического воздействия не обозначаются уравнениями. Уравнения не сообщают условий, при которых будет протекать реакция. Уравнение



не говорит нам, что необходимо поддерживать высокую температуру оксида ртути для продолжения разложения. Уравнение



никоим образом не указывает на тот факт, что соляную кислоту необходимо растворить в воде, прежде чем она начнет воздействовать на цинк. Из уравнения



никто бы не заподозрил, что два газа - водород и хлор - мгновенно соединятся на солнечном свете, но долгое время будут оставаться смешанными в темноте без изменений. Поэтому необходимо будет уделять большое внимание деталям условий, при которых протекает данная реакция, а также выражению реакции в виде уравнения.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Рассчитайте процентный состав следующих веществ: (a) оксид ртути; (b) хлорат калия; (c) соляная кислота; (d) серная кислота. Сравните полученные результаты с составами, приведенными в главах II и III.
2. Определите процентное содержание меди, серы, кислорода и воды в кристаллах сульфата меди. Какой вес воды можно получить из 150 г этого вещества?
3. Какое количество цинка по массе можно растворить в 10 г серной кислоты? Сколько образуется сульфата цинка?

4. Сколько литров водорода, измеренного при стандартных условиях, можно получить при действии 8 г железа на 10 г серной кислоты? Сколько образуется сульфата железа (FeSO_4)?
5. для получения водорода использовали 10 г цинка; какой вес железа потребуется для получения равного объема?
6. Сколько граммов диоксида бария потребуется для приготовления 1 кг. обычного раствора диоксида водорода? Какой вес сульфата бария образуется при этом?
7. Какая масса соединения Mn_2O_3 образуется при сильном нагревании 25 г диоксида марганца? Какой объем кислорода будет выделяться при этом, измеренный в стандартных условиях?
8. (a) Чему равен вес 100 л водорода, измеренный в лаборатории при температуре 20 °C и давлении 750 мм? (b) Какой вес серной кислоты необходим для получения такого количества водорода? (c) Плотность серной кислоты равна 1,84. Выразите требуемую кислоту в (b) в кубических сантиметрах.
9. Какой вес хлората калия необходим для получения достаточного количества кислорода для заполнения четырех баллонов объемом 200 куб. см в вашей лаборатории (газ нужно собирать над водой)?
-

ГЛАВА VII

АЗОТ И РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ: АРГОН, ГЕЛИЙ, НЕОН, КРИПТОН, КСЕНОН

Исторический. Азот был открыт английским химиком Резерфордом в 1772 году. Чуть позже Шееле показал, что он является составной частью воздуха, а Лавуазье дал ему название *азот*, означающее, что он не будет поддерживать жизнь. Впоследствии ему было дано название *азот* из-за его присутствия в селитре или селитровой селитре. Термин азот и символ Az до сих пор используются французскими химиками.

Возникновение. Воздух состоит в основном из кислорода и азота в свободном состоянии, примерно 78 частей по объему из каждых 100 частей приходится на азот. Азот также встречается в природе в виде нитрата калия (KNO_3), обычно называемого селитрой или нитритом, а также в виде нитрата натрия (NaNO_3). Азот также является важным компонентом всех живых организмов; например, в организме человека содержится около 2,4% азота.

Получение из воздуха. Азот может быть получен из воздуха под действием какого-либо вещества, которое соединяется с кислородом, оставляя азот свободным. Однако необходимо выбрать такое вещество, которое будет соединяться с кислородом с образованием продукта, который не является газом и который может быть легко отделен от азота. Веществами, наиболее часто используемыми для этой цели, являются фосфор и медь.

1. *Под действием фосфора.* Метод, используемый для получения азота под действием фосфора, заключается в следующем:

Фосфор помещают в маленькую фарфоровую тарелочку, ставят на пробку и плавают по воде (рис. 26). Затем он воспламеняется при соприкосновении с раскаленной проволокой, и сразу же над ним подносят стеклянную банку или бутылку, чтобы задержать часть воздуха. Фосфор соединяется с кислородом, образуя оксид фосфора, известный как пятиокись фосфора. Это белое твердое вещество, которое плавает в стеклянной банке, но за короткое время все оно поглощается водой, оставляя азот. На удаление кислорода указывает уровень воды в стеклянной банке.

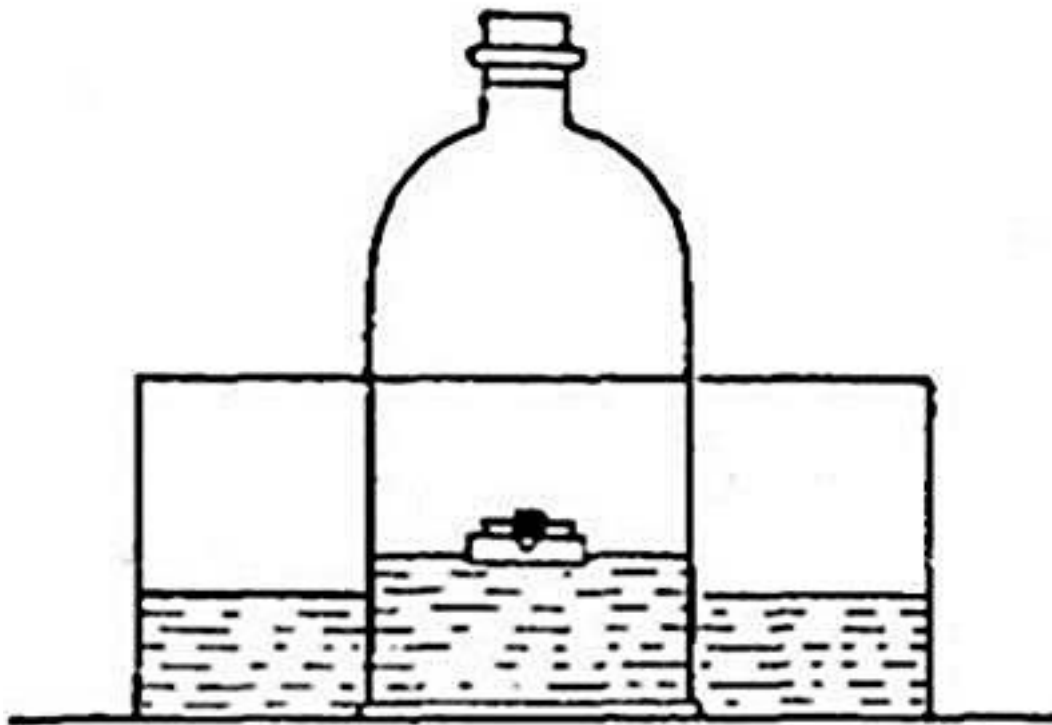
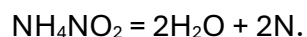


Рис. 26

2. Под действием меди. Кислород, присутствующий в воздухе, также можно удалить, медленно пропуская воздух через нагретую трубку, содержащую медь. Медь соединяется с кислородом с образованием оксида меди, который является твердым веществом. Азот проходит дальше и может собираться с водой.

Азот, полученный из воздуха, не является чистым. Поскольку воздух, помимо кислорода и азота, содержит небольшие количества других газов, и поскольку фосфор, а также медь удаляют только кислород, очевидно, что азот, полученный этими методами, никогда не бывает совершенно чистым. Около 1% продукта состоит из других газов, из которых очень трудно отделить азот. Полученный таким образом загрязненный азот, однако, может быть использован для изучения большинства свойств азота, поскольку на них существенно не влияет присутствие других газов.

Получение из соединений азота. Чистый азот может быть получен из определенных соединений элемента. Таким образом, при нагревании соединения нитрита аммония (NH_4NO_2) происходит изменение, представленное в следующем уравнении:



Физические свойства. Азот подобен кислороду и водороду в том, что это газ без цвета, запаха и вкуса. Один литр азота весит 1,2501 г. Практически нерастворим в воде. Его можно получить в виде бесцветной жидкости с температурой кипения -195° при обычном давлении. При -214° он затвердевает.

Химические свойства. Азот характеризуется своей инертностью. Он не является ни горючим, ни способствующим горению. При обычных температурах он не соединяется непосредственно ни с одним из элементов, за исключением редких случаев. При более высоких температурах он соединяется с магнием, литием, титаном и рядом других элементов. Образующиеся соединения называются *нитридами*, точно так же, как соединения элемента с кислородом называются *оксидами*. Когда он смешивается с кислородом и подвергается воздействию электрических искр, два газа медленно соединяются, образуя оксиды азота. Смесь азота и водорода при аналогичной обработке образует аммиак, газообразное соединение азота и водорода. Поскольку мы постоянно вдыхаем азот, очевидно, что он не ядовит. Тем не менее жизнь была бы невозможна в атмосфере чистого азота из-за отсутствия необходимого кислорода.

Аргон, гелий, неон, криптон, ксенон. Все это редкие элементы, встречающиеся в воздухе в очень малых количествах. Аргон, открытый в 1894 году, был получен первым. Английский ученый лорд Рэлей, занимаясь определением точного веса различных газов, заметил, что азот, полученный из воздуха, немного тяжелее чистого азота, полученного из его соединений. После многократного повторения своих экспериментов, всегда с одними и теми же результатами, Рэлей в конце концов пришел к выводу, что азот, который он получил из воздуха, не был чистым, а был смешан с небольшим количеством какого-то неизвестного газа, плотность которого больше плотности азота. Исходя из этого предположения, Рэлей вместе с английским химиком Рамзи попытался отделить азот от неизвестного газа. Зная, что азот соединится с магнием, они пропустили азот, полученный из воздуха и освобожденный от всех известных веществ, через трубки, содержащие магний, нагретый до необходимой температуры. Повторив эту операцию, им, наконец, удалось получить из атмосферного азота небольшой объем газа, который не соединялся бы с магнием и, следовательно, не мог быть азотом. Это оказался новый элемент, которому они дали название *аргон*. Как и было предсказано, было обнаружено, что этот новый элемент тяжелее азота, его плотность по сравнению с водородом в качестве стандарта составляет примерно 20, а азота - всего 14. Оказалось, что около 1% атмосферного азота составляет аргон. Новый элемент характеризуется отсутствием сродства к другим элементам. Даже при самых благоприятных условиях он не был создан для соединения с каким-либо другим элементом. По этой причине ему было дано название аргон, что означает ленивый или праздный. Как и азот, он бесцветен, без запаха и вкуса. Он был сжижен и затвердел. Его температура кипения составляет -187° .

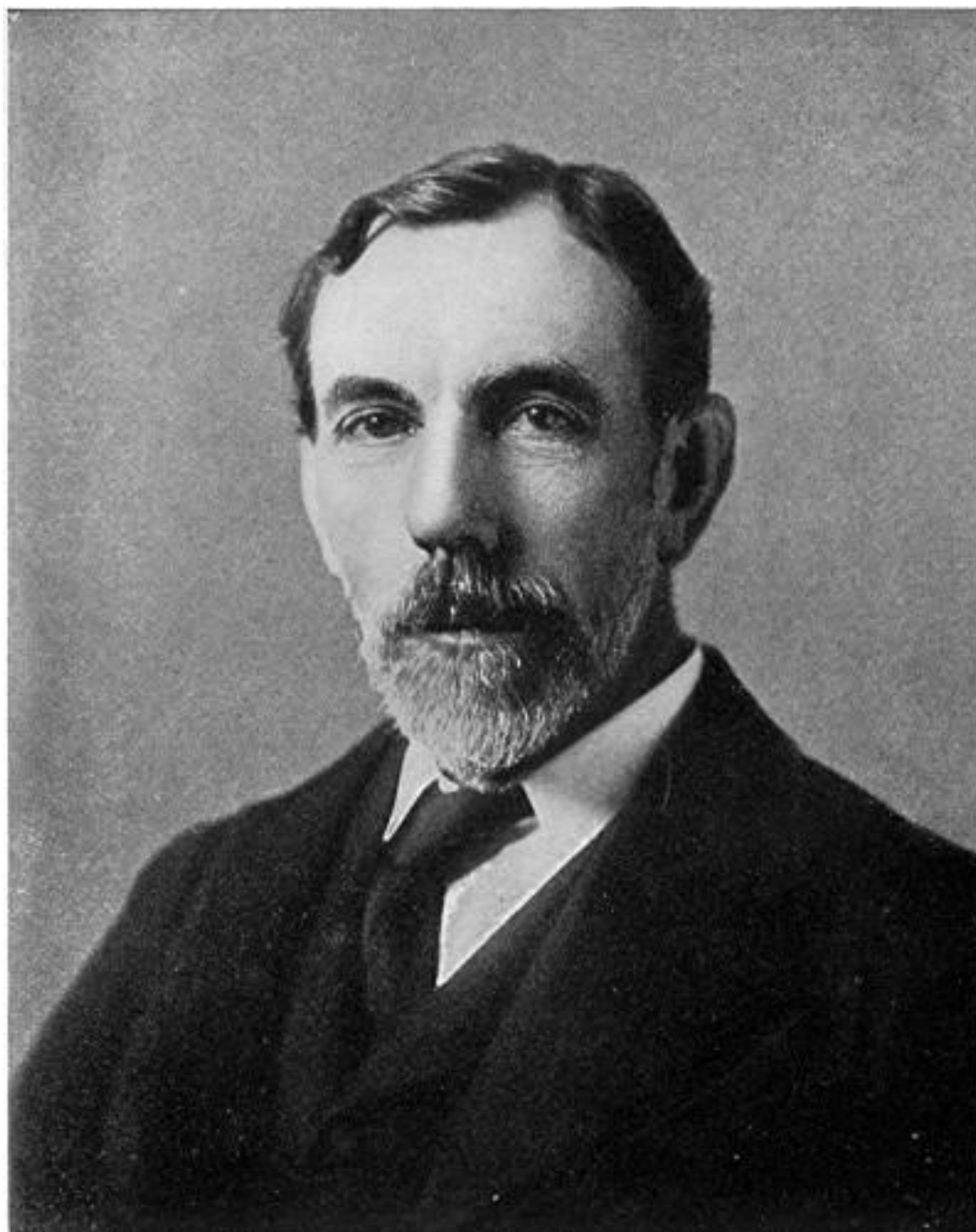
Впервые гелий был обнаружен в газах, выделяющихся из некоторых минералов при нагревании. С помощью спектроскопа было известно, что он существует на солнце задолго до того, как было продемонстрировано его присутствие на земле, — на этот факт указывает название гелий, обозначающее солнце. Также было доказано его существование в виде следов в атмосфере. Впервые он был сжижен компанией Onnes в июле 1908 года. Его точка кипения, а именно -269° , является самой низкой из когда-либо достигнутых температур.

Остальные элементы этой группы — неон, криптон и ксенон — были получены из жидкого воздуха. Когда жидкому воздуху дают закипеть, компоненты, которые труднее всего

разжижаются и которые, следовательно, имеют самые низкие температуры кипения, испаряются первыми, за ними следуют остальные в порядке их температуры кипения. Таким способом возможно, по крайней мере, частичное разделение воздуха на составляющие, и Рамзи, таким образом, удалось получить из жидкого воздуха не только известные составляющие, включая аргон и гелий, но и новые элементы - неон, криптон и ксенон. Оказалось, что все эти элементы, а также гелий похожи на аргон в том смысле, что они не обладают химической активностью и, по-видимому, не образуют никаких соединений. Процентное содержание этих элементов в воздухе очень невелико. Названия "неон", "криптон", "ксенон" означают соответственно "новый", "скрытый", "незнакомый".

УПРАЖНЕНИЯ

1. Как вы могли бы отличить кислород от водорода и азота?
2. Рассчитайте относительные веса азота и кислорода; азота и водорода.
3. Как при получении азота из воздуха будет действовать водород в качестве вещества для удаления кислорода?
4. Какое массовое содержание азота можно получить из 10 литров воздуха, измеренных в условиях температуры и давления, которые преобладают в вашей лаборатории?
5. Сколько граммов нитрита аммония необходимо для приготовления 20 л азота, измеренного над водой в условиях температуры и давления, которые преобладают в вашей лаборатории?
6. Если 10 л воздуха, измеренных в стандартных условиях, пропустить через 100 г горячей меди, насколько медь прибавит в весе?



УИЛЬЯМ РАМЗИ

(Шотландец) (1855-)

Провел множество исследований физических свойств веществ; открыл гелий; вместе с лордом Рэлеем и другими открыл аргон, криптон, ксенон и неон; внес большой вклад в изучение радиоактивных веществ, показав, что радий постепенно дает начало гелию; профессор Университетского колледжа Лондона

ГЛАВА VIII

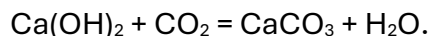
АТМОСФЕРА

Атмосфера и воздух. Термин *атмосфера* применяется к газовой оболочке, окружающей Землю. Термин "воздух" обычно применяется к ограниченной части этой оболочки, хотя эти два слова часто используются как взаимозаменяемые. Уже было сделано много ссылок на состав и свойства атмосферы. Теперь необходимо собрать воедино эти утверждения и обсудить их несколько подробнее.

Воздух ранее считался элементом. Как и вода, воздух сначала считался элементарным по своему характеру. Ближе к концу восемнадцатого века Шееле, Пристли и Лавуазье показали своими экспериментами, что это смесь по меньшей мере двух газов — тех, которые мы сейчас называем кислородом и азотом. Сжигая вещества в замкнутом объеме воздуха и отмечая сокращение объема из-за удаления кислорода, они смогли с некоторой точностью определить относительные объемы кислорода и азота, присутствующих в воздухе.

Составляющие атмосферы. Составляющие атмосферы можно разделить на две основные группы: те, которые необходимы для жизни, и те, которые не являются существенными.

1. *Компоненты, необходимые для жизни.* Помимо кислорода и азота, в атмосфере должны присутствовать по крайней мере два других вещества, а именно углекислый газ и водяной пар, чтобы могла существовать жизнь. Первое из них представляет собой газообразное соединение углерода и кислорода, имеющее формулу CO_2 . Его свойства будут подробно рассмотрены в главе, посвященной соединениям углерода. О его присутствии в воздухе можно судить по образованию пузырьков воздуха в растворе гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), обычно называемом известковой водой. Дioxid углерода соединяется с гидроксидом кальция в соответствии со следующим уравнением:



Образующийся карбонат кальция (CaCO_3) нерастворим в воде и выделяется в виде белого порошка, из-за чего раствор приобретает молочный оттенок.

Наличие водяного пара легко показать по его конденсации на холодных предметах, а также по тому факту, что небольшое количество хлорида кальция при контакте с воздухом становится влажным и может даже растворяться в воде, поглощенной из воздуха.

2. *Компоненты, не необходимые для жизни.* В дополнение к основным компонентам воздух содержит небольшие проценты различных других газов, присутствие которых, насколько известно, не является необходимым для жизни. Этот список включает редкие элементы - аргон, гелий, неон, криптон и ксенон; также водород, аммиак, диоксид водорода и, вероятно, озон. Также присутствуют определенные мельчайшие формы жизни (микробы), из-за которых происходит распад органического вещества.

Функция каждого из основных компонентов. (1) Кислород напрямую поддерживает жизнь через дыхание. (2) Азот, из-за своей неактивности, служит для разбавления кислорода, и, хотя

вопреки старым взглядам, возможно, что жизнь могла бы продолжать существовать в отсутствие атмосферного азота, все же условия жизни были бы полностью изменены. Более того, азот является важным компонентом всей животной и растительной жизни. Ранее предполагалось, что ни животные, ни растения не могут усваивать свободный азот, но недавно было показано, что растения по крайней мере одного естественного порядка, Бобовых, к которым принадлежат фасоль, горох и клевер, обладают способностью непосредственно усваивать свободный азот из атмосферы. Это достигается с помощью групп бактерий, которые образуют колонии в маленьких бугорках на корнях растений. Эти бактерии, вероятно, способствуют усвоению азота, превращая свободный азот в соединения, которые могут быть усвоены растением. На рис. 27 показаны бугорки на корнях разновидности фасоли. (3) Присутствие водяного пара в воздухе необходимо для предотвращения чрезмерного испарения как с растений, так и с животных. (4) Углекислый газ является незаменимой пищей для растений.



Рис. 27

Количественный анализ воздуха. Для определения процентного содержания компонентов, присутствующих в атмосфере, был разработан ряд различных методов. Среди них следующие.

1. *Определение содержания кислорода.* (1) Кислород извлекается из измеренного объема воздуха, заключенного в трубку, с помощью фосфора.

Для проведения определения градуированную пробирку заполняют водой и переворачивают в сосуде с водой. В пробирку вводят воздух до тех пор, пока она частично не заполнится газом. Объем подаваемого воздуха тщательно фиксируется и доводится до стандартных условий. Небольшой кусочек фосфора прикрепляют к проволоке и помещают внутрь трубки, как показано на рис. 28. Через несколько часов кислород из окружающего воздуха соединится с фосфором, а вода поднимется и займет его место. Фосфор удаляют, объем снова регистрируют

и доводят до стандартных условий. Сокращение объема воздуха равно объему поглощенного кислорода.

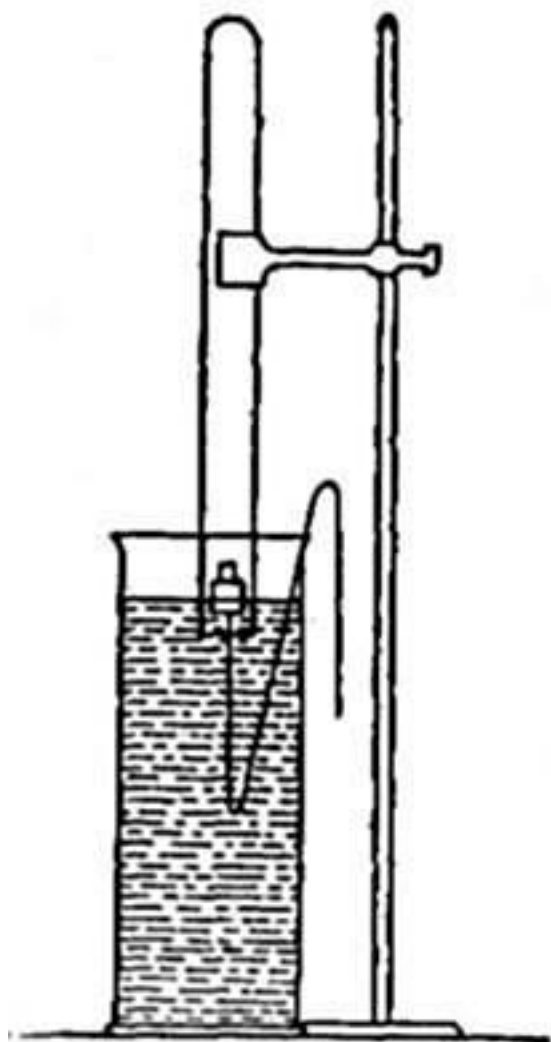


Рис. 28

(2) Содержание кислорода также можно оценить, пропустив измеренный объем воздуха через трубку, содержащую медь, нагретую до высокой температуры. Кислород в воздухе соединяется с медью, образуя оксид меди (CuO). Следовательно, увеличение веса меди равно весу кислорода в объеме взятого воздуха.

(3) Более точный метод заключается в следующем. Трубка эудиометра заполняется ртутью и переворачивается в сосуде с той же жидкостью. Затем в трубку вводится необходимое количество воздуха и точно отмечается его объем. Затем вводится более чем достаточное количество водорода для соединения с кислородом, присутствующим во вложенном воздухе, и объем снова точно отмечается. Затем смесь взрывается электрической искрой, и объем еще раз измеряется. Путем вычитания этого объема из общего объема воздуха и водорода получается уменьшение объема из-за объединения кислорода и водорода. Объем, занимаемый водой, образующейся при соединении двух газов, настолько мал, что им можно пренебречь при расчетах. Поскольку кислород и водород соединяются в соотношении 1:2 по объему, очевидно,

что сокращение объема из-за сочетания равно объему, занимаемому кислородом в воздухе, содержащемся в трубке, плюс вдвое большему объему водорода. Другими словами, одна треть общего сжатия равна объему, занимаемому кислородом во замкнутом воздухе. Это станет ясно из следующего примера:

Объем воздуха в пробирке	50,0 куб. см.
Объем после введения водорода	80,0
Объем после сочетания кислорода и водорода	48,5
Уменьшение объема из-за сочетания (80 куб. см-48,5 куб. см)	31,5
Объем кислорода в 50 куб. см. воздуха (1/3 от 31,5)	10,5

Все эти методы согласуются в том, что 100 объемов сухого воздуха содержат приблизительно 21 объем кислорода.

2. Определение содержания азота. Если газ, оставшийся после удаления кислорода из части воздуха, пропускать над нагретым магнием, азот удаляется, а аргон и другие редкие элементы остаются. Таким образом, можно показать, что из 79 объемов газа, оставшихся после удаления кислорода из 100 объемов воздуха, приблизительно 78 составляют азот и 0,93 аргона. Другие элементы присутствуют в таких малых количествах, что ими можно пренебречь.

3. Определение содержания углекислого газа. Процентное содержание углекислого газа в любом данном объеме воздуха может быть определено путем пропускания воздуха над гидроксидом кальция или каким-либо другим соединением, которое соединится с углекислым газом. Увеличение массы гидроксида равно массе поглощенного диоксида углерода. Количество, присутствующее в обычном открытом воздухе, составляет от 3 до 4 частей по объему на 10 000 объемов воздуха, или около 0,04%.

4. Определение содержания водяного пара. Водяной пар, присутствующий в данном объеме воздуха, можно определить, пропустив воздух над хлоридом кальция (или каким-либо другим соединением, обладающим сильным сродством к воде) и отметив увеличение веса хлорида. Количество присутствующих варьируется не только в зависимости от местности, но и в больших пределах изо дня в день в одной и той же местности из-за ветров и изменений температуры.

Процессы, влияющие на состав воздуха. Наиболее важными из этих процессов являются следующие.

1. Дыхание. В процессе дыхания часть кислорода, содержащегося во вдыхаемом воздухе, поглощается кровью и разносится по всем частям тела, где он соединяется с углеродом изношенных тканей. Продукты окисления возвращаются в легкие и выдыхаются в виде углекислого газа. Количество, которое выдыхает взрослый человек, составляет в среднем около 20 литров в час. Следовательно, в плохо проветриваемом помещении, занимаемом большим количеством людей, количество углекислого газа быстро увеличивается. Хотя этот газ не ядовит, если не присутствует в больших количествах, тем не менее воздух, содержащий более 15 частей на 10 000, непригоден для дыхания.

2. *Сгорание.* Все обычные виды топлива содержат большой процент углерода. При горении этот углерод соединяется с кислородом воздуха, образуя углекислый газ. Таким образом, горение и дыхание имеют тенденцию уменьшать количество кислорода в воздухе и увеличивать количество углекислого газа.

3. *Действие растений.* Находясь на солнечном свете, растения обладают способностью поглощать углекислый газ из воздуха, удерживать углерод и возвращать в воздух по крайней мере часть кислорода. Можно заметить, что эти изменения прямо противоположны тем, которые вызываются процессами дыхания и горения.

Ядовитое действие выдыхаемого воздуха. Различия в процентном содержании кислорода, углекислого газа и влаги во вдыхаемом и выдыхаемом воздухе показаны в следующих анализах.

	ВДЫХАЕМЫЙ ВОЗДУХ	ВЫДЫХАЕМЫЙ ВОЗДУХ
кислород	21,00%	16,00%
Углекислый газ	0,04	4,38
Влажность	переменная	насыщенность

Неприятный запах вдыхаемого воздуха возникает из-за присутствия определенного количества органических веществ. Вполне возможно, что это органическое вещество, а не углекислый газ, ответственно за вредные последствия, которые возникают при вдыхании загрязненного воздуха. Однако о степени присутствия таких органических примесей можно судить по количеству присутствующего углекислого газа, поскольку они выдыхаются вместе.

Круговорот углерода в природе. Под воздействием солнечного света углекислый газ, поглощаемый растениями из воздуха, вступает в реакцию с водой и небольшими количествами других веществ, поглощаемых из почвы, образуя сложные соединения углерода, которые составляют существенную часть растительной ткани. Эта реакция сопровождается выделением кислорода, который восстанавливается в воздухе. Соединения, образующиеся в результате этих изменений, намного богаче по своему энергетическому содержанию, чем вещества, из которых они образуются; следовательно, при их образовании должно было быть поглощено определенное количество энергии. Источником этой энергии являются солнечные лучи.

Если растение сжигается, изменения, произошедшие в образовании присутствующих соединений, в значительной степени обращаются вспять. Присутствующие углерод и водород соединяются с кислородом, взятым из воздуха, образуя углекислый газ и воду, в то время как энергия, поглощаемая солнечными лучами, высвобождается в виде тепловой энергии. С другой стороны, если растение используется в пищу, то присутствующие соединения используются для построения тканей организма. Когда эта ткань разрушается, изменения, которым она подвергается, очень похожи на те, которые происходят при сжигании растения. Углерод и водород соединяются с вдыхаемым кислородом, образуя углекислый газ и воду, которые выдыхаются. Энергия, которой обладают сложные вещества, высвобождается частично в виде тепловой энергии, которая поддерживает тепло тела, и частично в различных формах мышечной энергии. Таким образом, углерод, первоначально поглощенный растением из воздуха в виде углекислого газа, восстанавливается в воздухе и готов к повторению цикла изменений.

Состав воздуха постоянен. Несмотря на постоянно происходящие изменения, которые имеют тенденцию изменять состав воздуха, результаты огромного количества анализов воздуха, собранного в открытых полях, показывают, что процентное содержание кислорода и азота, а также углекислого газа практически постоянно. Действительно, процентное содержание кислорода и азота настолько постоянно, что возник вопрос, не соединяются ли эти два элемента в воздухе, образуя определенное химическое соединение. То, что эти два фактора не объединены, а просто смешаны вместе, может быть показано несколькими способами, среди которых следующие.

1. При растворении воздуха в воде было обнаружено, что соотношение кислорода к азоту в растворенном воздухе составляет уже не 21: 78, а почти 35:65. Если бы это было химическое соединение, соотношение кислорода к азоту не менялось бы при растворении в воде.
2. Химическое соединение в форме жидкости имеет определенную температуру кипения. Вода, например, закипает при 100°. Более того, образующийся при этом пар имеет тот же состав, что и вода. С другой стороны, температура кипения жидкого воздуха постепенно повышается по мере закипания жидкости, при этом сначала выделяется азот, а затем кислород. Если бы эти два вещества были объединены, они бы выделялись вместе в том соотношении, в котором они содержатся в воздухе.

Почему воздух имеет постоянный состав. Если воздух представляет собой смесь и постоянно происходят изменения, которые имеют тенденцию изменять его состав, как тогда мы объясняем постоянство состава, которое выявляют анализы? Это объясняется несколькими фактами. (1) Изменения, вызываемые процессами горения и дыхания, с одной стороны, и действием растений, с другой, имеют тенденцию уравнивать друг друга. (2) Ветры поддерживают воздух в постоянном движении и таким образом предотвращают локальные изменения. (3) Объем воздуха настолько велик, а происходящие изменения настолько малы по сравнению с общим количеством воздуха, что их трудно обнаружить. (4) Наконец, следует отметить, что только воздух, собранный в открытых полях, демонстрирует такое постоянство состава. Воздух в плохо проветриваемом помещении, в котором находится большое количество людей, быстро меняет свой состав.

Свойства воздуха. Поскольку воздух состоит в основном из смеси кислорода и азота, которые уже обсуждались, о его свойствах можно в значительной степени судить по свойствам этих двух газов. Один литр весит 1.2923 г. Таким образом 14,38 раза тяжелее водорода. На уровне моря оно оказывает среднее давление, достаточном для поддержания столба ртути высотой 760 мм. в высоту. Это значение принимается за стандартное давление при определении объемов газов, а также точек кипения жидкостей. Воду можно довести до кипения при любой температуре от 0 ° до значительно более 100° простым изменением давления. Только когда давление на него равно нормальному атмосферному давлению на уровне моря, о чем свидетельствуют барометрические показания в 760 мм., оно закипает при температуре 100 °.

Подготовка жидкого воздуха. Было обращено внимание на тот факт, что и кислород, и азот могут быть получены в жидком состоянии путем сильного охлаждения газов и приложения к ним большого давления. Поскольку воздух в значительной степени представляет собой смесь этих двух газов, его можно сжижать теми же методами.

Способы сжижения воздуха были значительно упрощены за счет того, что требуемая низкая температура достигается за счет расширения части сжатого воздуха. Расширение газа всегда сопровождается поглощением тепла. При сжижении воздуха устройство сконструировано таким образом, что поглощенное тепло отводится из воздуха уже под большим давлением. Этот процесс продолжается до тех пор, пока температура не будет снижена до точки сжижения.

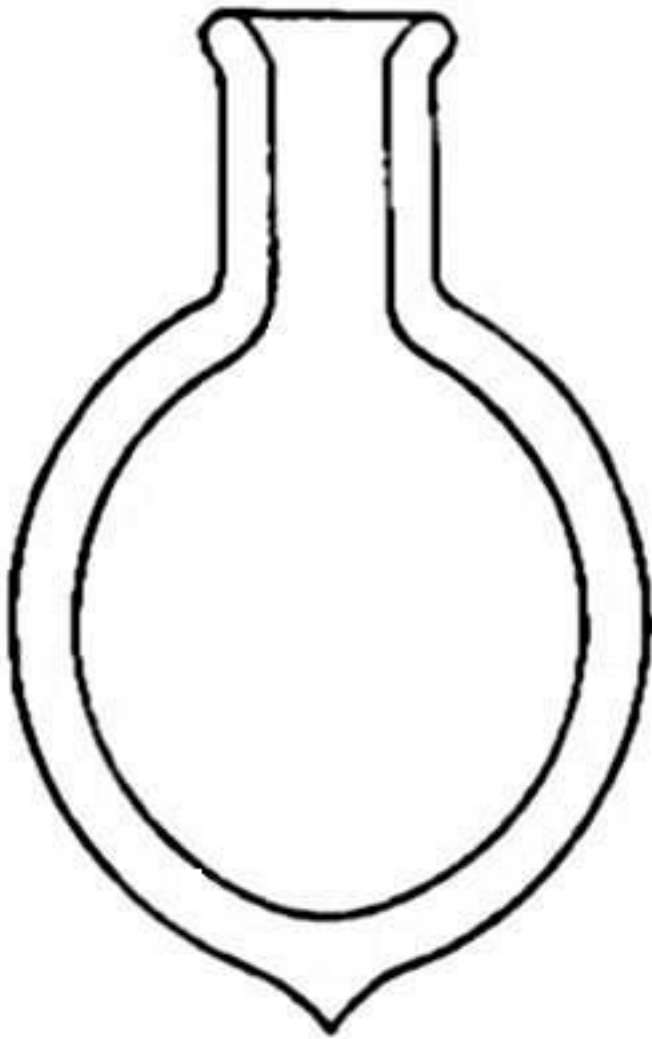


Рис. 29

Колба Дьюара. Сохранить воздух в жидком состоянии в закрытом сосуде невозможно из-за огромного давления, оказываемого им при его стремлении перейти в газообразное состояние. Однако его можно сохранить на несколько часов или даже дней, прежде чем он полностью испарится, просто поместив в открытый сосуд, окруженный непроводящим материалом. Наиболее эффективным сосудом для этой цели является *колба Дьюара*, показанная на рис. 29. Воздух отводится из пространства между двумя стенками, что делает его непроводящим.

Свойства и применение жидкого воздуха. При первом приготовлении жидкий воздух мутный из-за присутствия частиц твердого диоксида углерода. Их можно отфильтровать, оставив жидкость слегка голубоватого цвета. Она начинает кипеть при температуре около -190° , сначала выделяется азот, постепенно за ним кислород, причем последние порции

представляют собой почти чистый кислород. В определенной степени таким способом в настоящее время получают кислород для коммерческих целей.

Чрезвычайно низкая температура жидкого воздуха может быть выведена из того факта, что ртуть при охлаждении ею замерзает до такой твердой массы, что ее можно использовать для забивания гвоздей.

Жидкий воздух используется при получении кислорода и в качестве охлаждающего агента при изучении свойств вещества при низких температурах. Таким образом, было обнаружено, что элементы при чрезвычайно низких температурах в значительной степени теряют свою химическую активность.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Когда кислород и азот смешиваются в той пропорции, в которой они присутствуют в атмосфере, тепло в процессе не выделяется и не поглощается. О каком важном моменте это говорит?
 2. Какой важный компонент воздуха содержится в большем количестве в производственных районах, чем на открытой местности?
 3. Можете ли вы назвать какую-либо причину, по которой рост клевера в поле улучшает состояние почвы?
 4. Почему внутренние стенки колбы Дьюара иногда покрываются пленкой серебра?
 5. Чем обусловлен синий цвет жидкого воздуха? Увеличивается ли интенсивность этого цвета при стоянии?
 6. Когда лед помещают в сосуд, содержащий жидкий воздух, последний сильно кипит. Объясните.
 7. Принимая объемы кислорода и азота в 100 объемах воздуха за 21 и 78 соответственно, рассчитайте процентное содержание этих элементов по массе.
 8. Было бы горение более интенсивным в жидком воздухе, чем в газообразном веществе?
 9. Было обнаружено, что пробирка, содержащая хлорид кальция, весит 30,1293 г. Через трубку был пропущен объем воздуха весом 15,2134 г, после чего было установлено, что вес трубки составляет 30,3405 г. Каково было процентное содержание влаги в воздухе?
 10. 10 л воздуха при температуре 20° С и 740 мм, пропущенных через известковую воду, вызвали выпадение в осадок 0,0102 г CaCO_3 . Найдите количество объемов углекислого газа в 10 000 объемах воздуха.
-

ГЛАВА IX

Решения

Определения. Когда вещество растворяется в жидкости таким образом, что тщательно смешивается с ней и теряется из виду как отдельное тело, полученная жидкость называется *раствором*. Жидкость, в которой растворяется вещество, называется *растворителем*, в то время как растворенное вещество называется *растворенным веществом*.

Классы решений. Материя в любом из своих физических состояний может растворяться в жидкости, так что мы можем иметь растворы газов, жидкостей и твердых тел. Растворы жидкостей в жидкостях не часто упоминаются на следующих страницах, но два других класса станут очень знакомыми в ходе нашего изучения и заслуживают особого внимания.

РАСТВОРЕНИЕ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

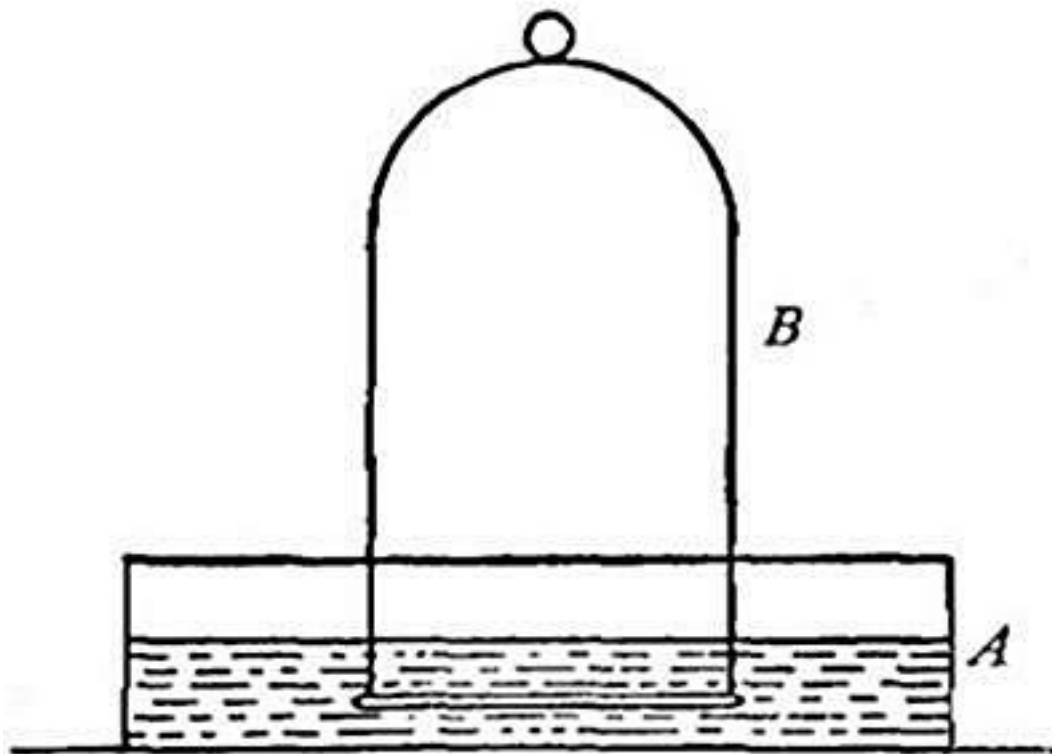


Рис. 30

Уже говорилось, что кислород, водород и азот слабо растворимы в воде. Тщательное исследование привело к выводу, что все газы в той или иной степени растворимы не только в воде, но и во многих других жидкостях. Количество газа, которое растворится в жидкости, зависит от ряда условий, и лучше всего их можно понять, предположив, что сосуд *B* (рис. 30) заполнен газом и перевернут над жидкостью. При таких обстоятельствах газ не может вытекать или смешиваться с другим газом.

Обстоятельства, влияющие на растворимость газов. На растворимость газа в жидкости влияет ряд обстоятельств.

1. *Природа газа.* При прочих равных условиях каждый газ обладает своей особой растворимостью, точно так же, как он имеет свой особый вкус или запах. Растворимость газов варьируется в широких пределах, как будет видно из следующей таблицы, но, как правило, данный объем жидкости не растворяется более чем в два-три раза по сравнению с собственным объемом газа.

Растворимость газов в воде

в 1 литре воды при давлении 760 мм рт. ст. и температуре 0° С растворятся:

Аммиак	1148.00 л.
Соляная кислота	503.00
Диоксид серы	79.79
диоксид углерода	1.80
Кислород	41.14 куб. см.
Водород	21.15
Азот	20.03

В случае очень растворимых газов, таких как первые три в таблице, вероятно, имеет место химическое соединение жидкости и газа.

2. *Природа жидкости.* Характер жидкости оказывает большое влияние на растворимость газа. Вода, спирт и эфир обладают каждый своей особой растворяющей способностью. Исходя из растворимости газа в воде, нельзя сделать никаких прогнозов относительно его растворимости в других жидкостях.

3. *Влияние давления.* Было обнаружено, что вес газа, который растворяется в данном случае, пропорционален давлению, оказываемому на газ. Если увеличить давление вдвое, масса газа, переходящего в раствор, увеличится вдвое; если снизить давление до половины его первоначального значения, половина растворенного газа улетучится. Под высоким давлением в жидкости может растворяться большое количество газа, а при снижении давления газ выходит наружу, вызывая вспенивание или *шипение*.

4. *Влияние температуры.* Как правило, чем ниже температура жидкости, тем большее количество газа она может растворить. 1000 объемов воды при 0 ° растворят 41,14 объема кислорода; при 50 ° - 18,37 объема; при 100 ° - вообще ничего. Хотя большинство газов можно удалить из жидкости путем кипячения раствора, некоторые из них не могут. Например, невозможно полностью удалить газообразную соляную кислоту из раствора путем кипячения.

РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТЯХ

Это наиболее знакомый класс растворов, поскольку в лабораторных условиях вещества гораздо чаще используются в виде растворов, чем в твердом состоянии.

Обстоятельства, влияющие на растворимость твердого вещества. Растворимость твердого вещества в жидкости зависит от нескольких факторов.

1. *Природа твердого тела.* При прочих равных условиях растворимость твердых веществ в жидкостях сильно различается. Это показано в следующей таблице:

Таблица растворимости твердых веществ при 18°

в 100 мл воды растворятся:

хлористый кальций	71,0 г.
хлористый натрий	35,9
Нитрат калия	29,1
Медный купорос	21,4
Сульфат кальция	0,207

Нет абсолютно нерастворимых твердых веществ, но их количество может быть настолько малым, что не имеет значения для большинства целей. Таким образом, сульфат бария, одно из наиболее нерастворимых распространенных веществ, растворяется в воде в количестве 1 часть на 400 000.

2. Природа растворителя. Жидкости сильно различаются по своей способности растворять твердые вещества. Некоторые из них считаются хорошими растворителями, поскольку они растворяют большое разнообразие веществ и значительные их количества. Другие обладают небольшой растворяющей способностью, растворяя лишь несколько веществ, да и то в незначительной степени. Вообще говоря, вода является наиболее распространенным растворителем, а спирт, возможно, занимает второе место по растворяющей способности.

3. Температура. Вес твердого вещества, которое может растворить данная жидкость, зависит от температуры. Обычно она быстро увеличивается с повышением температуры, так что в кипящей жидкости растворяется в несколько раз больше веса, чем в холодной жидкости. В некоторых случаях, как в случае растворения обычной соли в воде, температура мало влияет на растворимость, и некоторые твердые вещества более растворимы в холодной воде, чем в горячей. В качестве иллюстраций будут использованы следующие примеры:

Таблица растворимости при 0° и при 100°

в 100 мл воды растворится:

	При 0°	При 100°
Хлористый кальций	49,6 г.	155,0 г.
хлористый натрий	35,7	39,8
Нитрат калия	13,3	247,0
Медный купорос	15,5	73,5
Сульфат кальция	0,205	0,217
Гидроксид кальция	0,173	0,079

Насыщенные растворы. Жидкость не растворит неограниченное количество твердого вещества. При добавлении твердого вещества в жидкость небольшими порциями за один раз будет обнаружено, что достигнута точка, при которой жидкость больше не будет растворять твердое вещество при этой температуре. Твердое вещество и раствор остаются в контакте друг с другом неизменными. Это состояние можно описать, сказав, что они находятся в равновесии

друг с другом. О растворе говорят, что он *насыщен*, когда его концентрация остается неизменной при контакте с некоторым количеством твердого вещества. Масса твердого вещества, которая полностью насыщает определенный объем жидкости при данной температуре, называется *растворимостью* вещества при этой температуре.

Перенасыщенные растворы. Когда раствору, насыщенному при данной температуре, дают остыть, иногда случается, что твердое вещество не кристаллизуется. Это очень вероятно, если используемый сосуд идеально гладкий и раствор никоим образом не нарушен. Такой раствор называется *пересыщенным*. То, что это состояние нестабильно, можно показать, добавив в раствор кристалл твердого вещества. Все твердое вещество, превышающее количество, необходимое для насыщения раствора при этой температуре, сразу же выкристаллизовывается, оставляя раствор насыщенным. Перенасыщение также можно преодолеть во многих случаях путем энергичного встряхивания раствора.

Общие физические свойства растворов. Относительно физических свойств растворов можно сделать несколько общих утверждений.

1. *Распределение твердого вещества в жидкости.* Твердое вещество при растворении имеет тенденцию равномерно распределяться по жидкости, так что каждая часть раствора имеет одинаковую концентрацию. Процесс протекает очень медленно, если не ускорить его перемешиванием или встряхиванием раствора. Таким образом, если несколько кристаллов ярко окрашенного вещества, такого как медный купорос, поместить на дно высокого сосуда, наполненного водой, то для равномерного окрашивания раствора потребуются недели.

2. *Температуры кипения растворов.* Температура кипения жидкости повышается из-за присутствия растворенного в ней вещества. В общем случае степень, в которой температура кипения растворителя повышается данным веществом, пропорциональна концентрации раствора, то есть весу вещества, растворенного в определенном весе растворителя.

3. *Точки замерзания растворов.* Раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Понижение температуры замерзания подчиняется тому же закону, который справедлив для повышения температуры кипения: степень понижения пропорциональна массе растворенного вещества, то есть концентрации раствора.

Электролиз растворов. Чистая вода практически не проводит электрический ток. Однако если в воде растворить определенные вещества, такие как обычная соль, то окажется, что полученные растворы являются проводниками электричества. Такие растворы называются *электролитами*. При прохождении тока через электролит всегда происходят какие-то химические изменения. Это изменение называется *электролизом*.

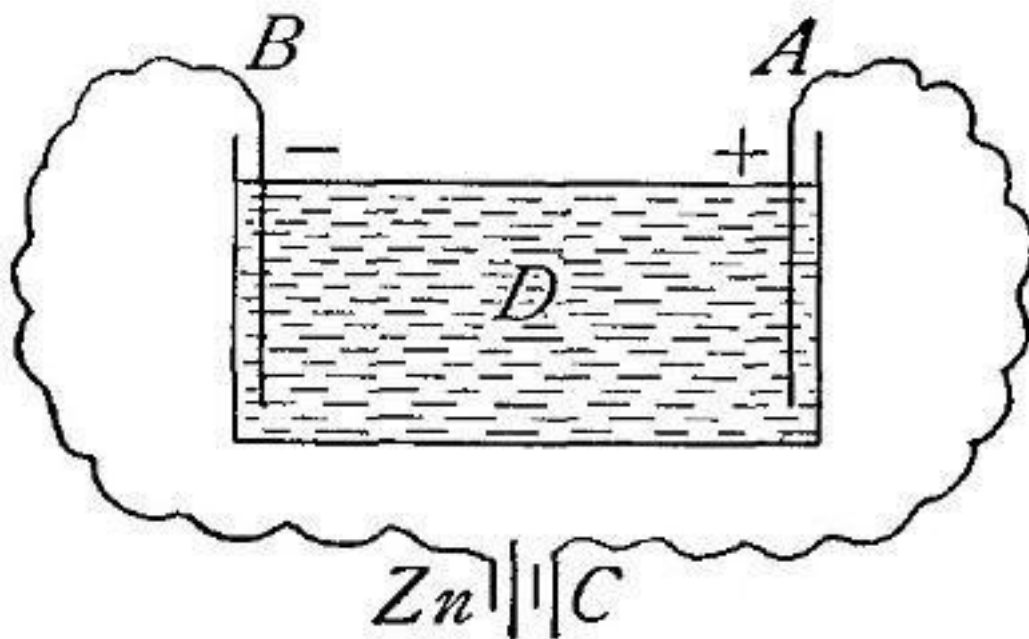


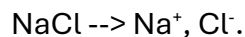
Рис. 31

Общий метод, используемый при электролизе раствора, проиллюстрирован на рис. 31. Сосуд *D* содержит электролит. Две пластины или стержня, *A* и *B*, изготовленные из подходящего материала, соединяются проводами от аккумулятора (или динамо-машины) и опускаются в электролит, как показано на рисунке. Эти пластины или стержни называются *электродами*. Электрод, соединенный с цинковой пластиной аккумулятора, является отрицательным электродом или *катодом*, в то время как электрод, соединенный с углеродной пластиной, является положительным электродом или *анодом*.

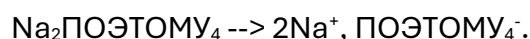
Теория электролитической диссоциации. Факты, которые только что были описаны в связи с растворами, вместе со многими другими, привели химиков к принятию теории растворов, названной *теорией электролитической диссоциации*. Основными допущениями в этой теории являются следующие.

1. *Образование ионов.* Многие соединения при растворении в воде претерпевают важные изменения. Часть их молекул распадается, или *диссоциирует*, на две или более частей, называемых *ионами*. Таким образом, нитрат натрия (NaNO_3) диссоциирует на ионы Na и NO_3 ; хлорид натрия - на ионы Na и Cl . Эти ионы могут свободно перемещаться в растворе независимо друг от друга, как независимые молекулы, и по этой причине им было дано название ион, что означает странник.
2. *Электрический заряд ионов.* Каждый ион несет в себе большой электрический заряд и в этом отношении отличается от атома или молекулы. Очевидно, что натрий в форме иона должен каким-то важным образом отличаться от обычного натрия, поскольку ионы натрия, образующиеся из нитрата натрия, не дают видимых признаков их присутствия в воде, тогда как металлический натрий сразу разлагает воду. Электрический заряд, таким образом, значительно изменяет обычные химические свойства элемента.
3. *Положительные заряды равны отрицательным.* Ионы, образующиеся при диссоциации любой молекулы, бывают двух видов. Один вид заряжен положительным электричеством, а

другой - отрицательным; более того, сумма всех положительных зарядов всегда равна сумме всех отрицательных зарядов. Следовательно, решение в целом электрически нейтрально. Если мы представим диссоциацию обычными химическими уравнениями, с электрическими зарядами, обозначенными знаками + и - после символов, диссоциация молекул хлорида натрия будет представлена следующим образом:



Положительный заряд каждого иона натрия в точности равен отрицательному заряду каждого иона хлора. Сульфат натрия диссоциирует, как показано в уравнении



Здесь положительный заряд двух ионов натрия равен двойному отрицательному заряду иона SO_4 .

4. Диссоциируют не все соединения. Диссоциируют только те соединения, растворы которых образуют электролиты. Таким образом, соль диссоциирует при растворении в воде, в результате чего раствор представляет собой электролит. Сахар, с другой стороны, не диссоциирует, и его раствор не является проводником электрического тока.

5. Степень диссоциации отличается в разных жидкостях. Хотя соединения наиболее легко подвергаются диссоциации в воде, все же диссоциация часто происходит в ограниченной степени, когда растворение происходит в жидкостях, отличных от воды. При обсуждении растворов следует понимать, что растворителем является вода, если не указано иное.

Теория электролитической диссоциации и свойства растворов. Чтобы быть полезной, эта теория должна давать разумное объяснение свойств растворов. Давайте теперь посмотрим, согласуется ли теория с некоторыми из этих свойств.

Теория электролитической диссоциации и точек кипения и замерзания растворов. Мы видели, что температура кипения раствора вещества повышается пропорционально концентрации растворенного вещества. Это всего лишь другой способ сказать, что изменение температуры кипения раствора пропорционально количеству молекул растворенного вещества, присутствующих в растворе.

Однако было обнаружено, что в случае электролитов температура кипения повышается больше, чем это должно быть, чтобы соответствовать этому закону. Если растворенное вещество диссоциирует на ионы, причина этого становится ясна. Каждый ион оказывает такое же влияние на температуру кипения, как и молекула, и поскольку их количество больше, чем количество молекул, из которых они образовались, влияние на температуру кипения аномально велико.

Аналогичным образом теория дает объяснение аномальному снижению температуры замерзания электролитов.

Теория электролитической диссоциации и электролиза. Изменения, происходящие во время электролиза, полностью согласуются с теорией диссоциации. Это станет ясно из изучения следующих примеров.

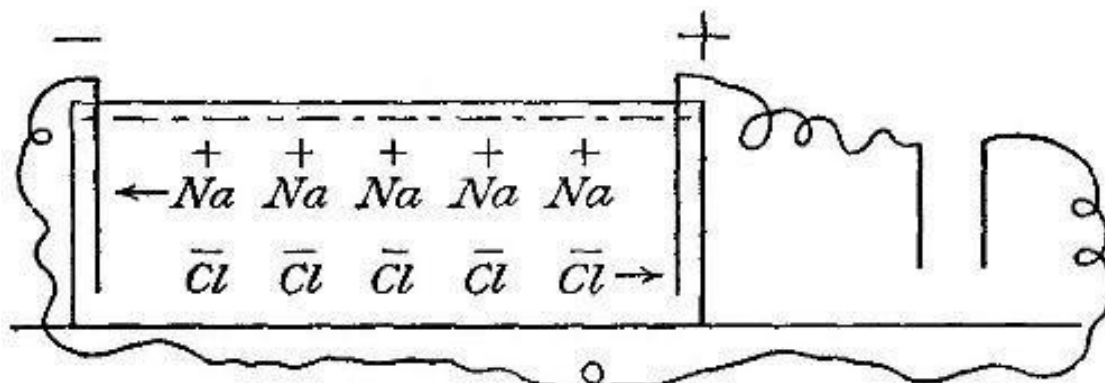
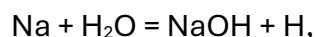


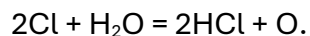
Рис. 32

1. *Электролиз хлорида натрия.* На рис. 32 представлен сосуд, в котором электролитом является раствор хлорида натрия (NaCl). Согласно теории диссоциации, молекулы хлорида натрия диссоциируют на ионы Na^+ и Cl^- . Ионы Na^+ притягиваются к катоду из-за его большого отрицательного заряда. При соприкосновении с катодом ионы Na^+ теряют свой положительный заряд и становятся обычными атомами натрия. Они немедленно разлагают воду в соответствии с уравнением

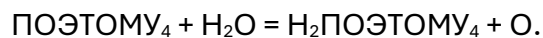


и около катода выделяется водород.

Ионы хлора при разряде на аноде аналогичным образом могут либо выделяться в виде газообразного хлора, либо могут воздействовать на воду, как показано в уравнении



2. *Электролиз воды.* Теперь будет ясна причина добавления серной кислоты в воду при получении кислорода и водорода методом электролиза. Вода сама по себе не является электролитом в заметной степени; то есть она не образует достаточного количества ионов для проведения тока. Серная кислота, растворенная в воде, является электролитом и диссоциирует на ионы 2H^+ и SO_4^{2-} . В процессе электролиза раствора ионы водорода перемещаются к катоду и при разряде выделяются в виде газообразного водорода. Ионы SO_4 при разряде на аноде воздействуют на воду, высвобождая кислород и снова образуя серную кислоту:



Серная кислота может снова диссоциировать, и процесс повторяется до тех пор, пока не останется воды. Следовательно, водород и кислород, высвобождающиеся при электролизе воды, на самом деле поступают непосредственно из кислоты, но косвенно из воды.

3. *Электролиз сульфата натрия.* Аналогичным образом сульфат натрия (Na_2SO_4), находясь в растворе, дает ионы 2Na^+ и SO_4^- . При разряде атомы натрия разлагают воду вокруг катода, как в случае хлорида натрия, в то время как ионы SO_4 при разряде на аноде разлагают воду, как представлено в уравнении

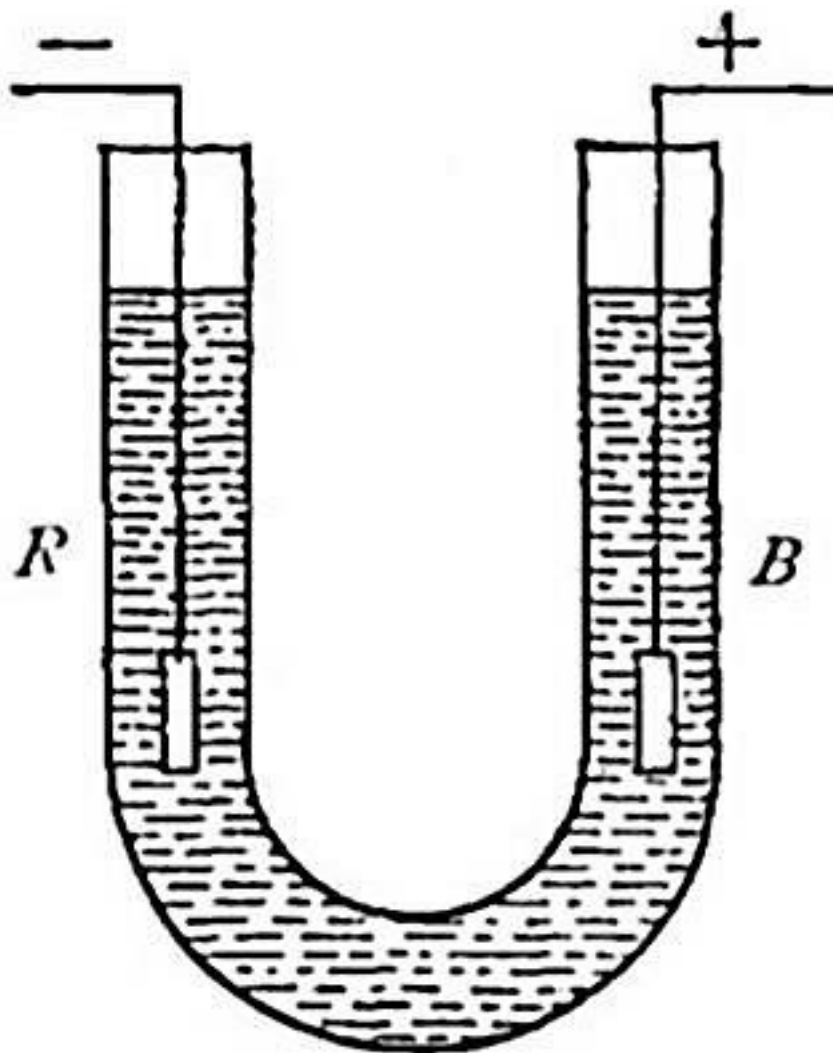
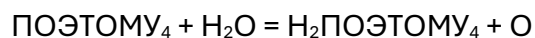


Рис. 33

То, что на катоде и аноде образуются новые вещества, можно показать следующим образом. U-образная трубка, такая, как представлена на рис. 33, частично заполнена раствором сульфата натрия, и жидкость в одном плече окрашена красной лакмусовой бумажкой, а в другом - синей лакмусовой бумажкой. Электрод, помещенный в красный раствор, служит катодом, а электрод, помещенный в синий раствор, - анодом. При пропускании тока синий раствор становится красным, а красный раствор - синим. Это именно те изменения, которые произошли бы, если бы гидроксид натрия и серная кислота высвободились на электродах, как того требует теория.

Свойства электролитов зависят от присутствующих ионов. Когда вещество, способное диссоциировать на ионы, растворяется в воде, свойства раствора будут зависеть от двух факторов: (1) ионов, образующихся из вещества; (2) недиссоциированных молекул. Поскольку

ионы обычно химически более активны, чем молекулы, большая часть химических свойств электролита обусловлена ионами, а не молекулами.

Растворы любых двух веществ, которые дают один и тот же ион, будут обладать определенными общими свойствами. Таким образом, все растворы, содержащие ион меди (Cu^{++}), являются синими, если только цвет не изменен присутствием ионов или молекул, имеющих какой-либо другой цвет.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Проводите четкое различие между следующими терминами: электролиз, электролит, электролитическая диссоциация, ионы, растворенное вещество, растворитель, раствор, насыщенный раствор и пересыщенный раствор.
 2. Почему вода из некоторых природных источников шипучая?
 3. (a) Почему вода в океане не замерзает? (b) Почему лед и соль создают более низкую температуру, чем лед сам по себе?
 4. Почему при встряхивании твердое вещество быстрее растворяется в жидкости?
 5. Экспериментальным путем было установлено, что определенный объем воды при температуре 100° был насыщен 114 г нитрата калия. При охлаждении до 0° часть вещества кристаллизовалась. (a) Сколько граммов вещества осталось в растворе? (b) Какой была крепость раствора при 18° ? (c) Сколько воды было использовано в эксперименте?
 6. (a) 10 г обычной соли растворили в воде и выпарили раствор досуха; какой вес твердого вещества остался? (b) 10 г цинка растворяли в соляной кислоте и раствор выпаривали досуха; какой вес твердого вещества оставался?
 7. Учитывайте тот факт, что сахар иногда осаждается из мелассы, даже когда испарения не происходило.
 8. (a) С точки зрения теории электролитической диссоциации напишите простое уравнение для разбавленного раствора сульфата меди (CuSO_4); этот раствор окрашен в синий цвет. (b) Таким же образом напишите единицу для сульфата натрия; этот раствор бесцветный. (c) Как бы вы объяснили цвет раствора медного купороса?
 9. (a) Как и в предыдущем упражнении, напишите простое уравнение для разбавленного раствора хлорида меди (CuCl_2); этот раствор окрашен в синий цвет. (b) Таким же образом напишите единицу для хлорида натрия; этот раствор бесцветный. С чем связан синий цвет?
 10. Какой компонент присутствует в концентрированной серной кислоте, которого почти нет в очень разбавленной серной кислоте?
 11. Почему овощи готовятся быстрее при отваривании в сильно соленой воде, чем при отваривании в чистой воде?
 12. Как вы объясняете вспенивание газированной воды?
-

ГЛАВА X

КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ И СОЛИ; НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

Кислоты, основания и соли. Три класса соединений, известных соответственно как кислоты, основания и соли, включают подавляющее большинство соединений, с которыми нам придется иметь дело. Поэтому для нас важно систематически рассматривать каждый из этих классов. Отдельные представители, принадлежащие к каждому классу, будут подробно рассмотрены в соответствующих местах, но несколько представителей каждого класса будут описаны в этой главе с особым упоминанием общих свойств, в соответствии с которыми они классифицируются.

Знакомые кислоты. *Соляная кислота* представляет собой газ, состоящий из водорода и хлора, и имеет формулу HCl . Это вещество хорошо растворимо в воде, и именно этот раствор обычно называют соляной кислотой. *Азотная кислота* представляет собой жидкость, состоящую из водорода, азота и кислорода, имеющую формулу HNO_3 . В продаже его смешивают примерно с 32% воды. *Серная кислота*, состав которой представлен формулой H_2SO_4 , представляет собой маслянистую жидкость, почти в два раза тяжелее воды, и обычно называется *купоросным маслом*.

Характеристики кислот. (1) Все кислоты содержат водород. (2) При растворении в воде молекулы кислоты диссоциируют на два вида ионов. Один из них всегда представляет собой водород и является катионом (+), в то время как другой состоит из остатка молекулы и является анионом (-). (3) Вкус раствора кислый. (4) Он способен изменять цвет определенных веществ, называемых *индикаторами*. Таким образом, синяя лакмусовая бумажка заменяется на красную, а желтый метилоранж - на красный. Поскольку все кислоты производят катионы водорода, в то время как анионы каждой из них различны, свойства, которыми обладают все кислоты в растворе, такие как вкус и воздействие на индикаторы, должны быть приписаны ионам водорода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Кислота - это вещество, которое производит ионы водорода при растворении в воде или других диссоциирующих жидкостях.*

Недиссоциированные кислоты. Когда кислоты полностью свободны от воды или растворены в жидкостях, таких как бензол, которые не обладают способностью диссоциировать их на ионы, они не должны обладать настоящими кислотными свойствами. Установлено, что это так. При этих обстоятельствах они не влияют на цвет индикаторов и не обладают какими-либо свойствами, характерными для кислот.

Знакомые основы. Основаниями, наиболее часто используемыми в лаборатории, являются гидроксид натрия (NaOH), гидроксид калия (KOH) и гидроксид кальция (Ca(OH)_2). Это твердые вещества белого цвета, растворимые в воде, причем в меньшей степени. Некоторые основания очень трудно растворимы в воде. Очень растворимые вещества с наиболее выраженными основными свойствами иногда называют *щелочами*.

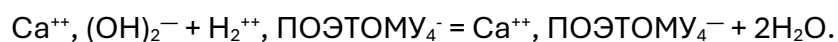
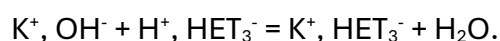
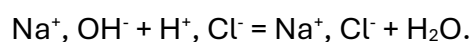
Характеристики оснований. (1) Все основания содержат водород и кислород. (2) При растворении в воде молекулы основания диссоциируют на два вида ионов. Один из них всегда

состоит из кислорода и водорода и является анионом. Он имеет формулу OH^- и называется *гидроксильным ионом*. Оставшаяся часть молекулы, которая обычно состоит из одного атома, является катионом. (3) Раствор основания имеет мыльный привкус и солоноватый привкус. (4) Он обращает вспять изменение цвета, вызываемое кислотами в индикаторах, превращая красную лакмусовую бумажку в синюю, а красный метиловый оранжевый - в желтый. Поскольку все основания образуют гидроксильные анионы, в то время как катионы каждого из них различны, свойства, которыми обладают все основания в растворе, должны быть обусловлены гидроксильными ионами.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Основание - это вещество, которое образует гидроксильные ионы при растворении в воде или других диссоциирующих жидкостях.*

Недиссоциированные основания. Основания в отсутствие воды или при растворении в жидкостях, которые не вызывают их диссоциации, не должны обладать ни одним из свойств, характерных для этого класса веществ. Было установлено, что это так. Например, при таких обстоятельствах они никак не влияют на показатели.

Нейтрализация. Когда кислота и основание соединяются в растворе в надлежащей пропорции, характерные свойства каждого из них исчезают. Вкус раствора не кислый и не солоноватый; это никак не влияет на показатели. Следовательно, в растворе не может присутствовать ни водород, ни гидроксильные ионы. Изучение реакций такого рода показало, что ионы водорода кислоты соединяются с гидроксильными ионами основания с образованием молекул воды, причем вода является веществом, которое незначительно диссоциирует на ионы. Это действие кислоты на основание называется *нейтрализацией*. Следующие уравнения выражают нейтрализацию трех кислот тремя основаниями, при этом в каждом случае образуется вода.



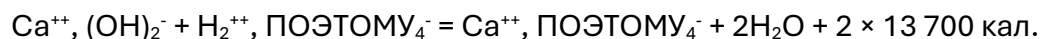
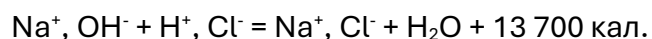
ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Нейтрализация заключается в соединении иона водорода кислоты с гидроксильным ионом основания с образованием воды.*

Соли. Следует отметить, что при нейтрализации анион кислоты и катион основания не изменяются. Если, однако, вода удаляется путем испарения, эти два иона медленно соединяются, и когда вода насыщается полученным таким образом веществом, она отделяется в виде твердого вещества, называемого *солью*.

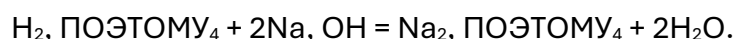
ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Соль - это вещество, образующееся в результате соединения аниона кислоты с катионом основания.*

Характеристики солей. (1) Из определения соли видно, что не существует элемента или группы элементов, которые характеризовали бы соли. (2) Соли как класс не имеют особого вкуса. (3) В отсутствие всех других веществ они не оказывают воздействия на индикаторы. (4) При растворении в воде они образуют два вида ионов.

Теплота нейтрализации. Если нейтрализация происходит за счет соединения ионов водорода с гидроксильными ионами, и ничего более, то из этого следует, что когда при нейтрализации образуется заданный вес воды, выделяемое тепло всегда должно быть одинаковым, независимо от того, из какой кислоты и основания были получены два вида ионов. Тщательные эксперименты показали, что это так, при условии, что одновременно не протекают другие реакции. Когда при нейтрализации образуется 18 г воды, высвобождается 13 700 кал. тепла. Это представлено в уравнениях



Нейтрализация - количественный акт. Поскольку нейтрализация - это определенный химический акт, для нейтрализации каждой кислоты потребуется совершенно определенный вес каждого основания. Для примера, для заданного веса серной кислоты всегда потребуется определенный вес гидроксида натрия в соответствии с уравнением



Определение соотношения при нейтрализации. Количества кислоты и основания, необходимые при нейтрализации, могут быть определены следующим образом. Готовят разбавленные растворы двух веществ, при этом серную кислоту помещают в одну из бюреток (рис. 34), а гидроксид натрия - в другую. Затем уровни двух жидкостей доводятся до нулевых отметок бюреток с помощью запорных кранов. Отмеренный объем кислоты сливают в мензурку, добавляют несколько капель лакмусового раствора и вводят гидроксид натрия капля за каплей до тех пор, пока красная лакмусовая бумажка просто не станет синей. Затем отмечается объем израсходованного гидроксида натрия. Если известны концентрации двух растворов, легко рассчитать, какой вес гидроксида натрия требуется для нейтрализации заданного веса серной кислоты. Выпаривая нейтрализованный раствор досуха, можно непосредственно определить массу образовавшегося сульфата натрия. Эксперимент показывает, что веса всегда находятся в соответствии с уравнением, приведенным в предыдущем параграфе.

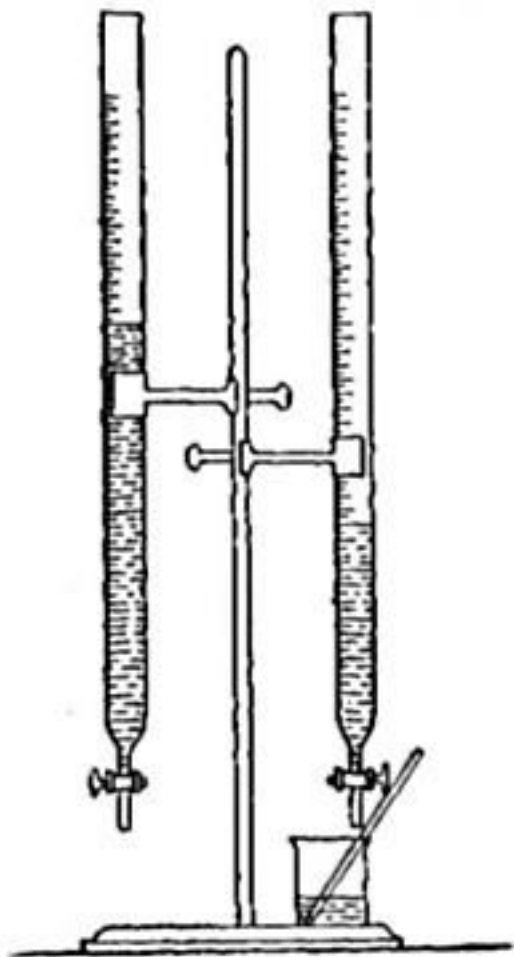


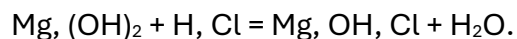
Рис. 34

Степень диссоциации. Естественно, возникает вопрос: когда кислота, основание или соль растворяются в воде, все ли молекулы диссоциируют на ионы или только часть из них? Эксперименты, с помощью которых можно получить ответ на этот вопрос, не могут быть описаны здесь. Однако было обнаружено, что диссоциирует только часть молекул. Процент, который будет диссоциировать в данном случае, зависит от нескольких условий, главными из которых являются: (1) Концентрация раствора. В концентрированных растворах происходит лишь очень небольшой процент диссоциации. По мере разбавления раствора процентное содержание увеличивается, и в очень разбавленных растворах оно может быть очень большим, хотя оно никогда не бывает полным ни в одном обычном растворе. (2) Природа растворенного соединения. При равных концентрациях вещества сильно различаются между собой по проценту диссоциации. Подавляющее большинство солей примерно одинаково диссоциированы. Кислоты и основания, напротив, демонстрируют большие различия. Некоторые из них свободно диссоциированы, в то время как другие диссоциированы лишь в незначительной степени.

Прочность кислот и оснований. Поскольку кислотные и основные свойства обусловлены ионами водорода и гидроксила соответственно, кислота или основание, которые будут производить наибольший процент этих ионов при данной концентрации, должны

рассматриваться как наиболее сильный представитель своего класса. Все кислоты и основания, описанные в предыдущих параграфах, являются довольно сильными. В 10%-ных растворах они диссоциируют примерно до 50%, и это также примерно та степень, в которой диссоциирует большинство солей при той же концентрации.

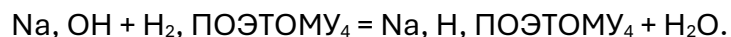
Частичная нейтрализация. 1. *Основные соли.* Химическое взаимодействие между кислотой и основанием не всегда столь полно, как было представлено в предыдущих параграфах. Например, если основной гидроксид магния ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) и соляную кислоту (HCl) соединить в соотношении равного количества молекул каждой из них, ионов водорода будет достаточно только наполовину для присутствующих гидроксильных ионов.



Ионы магния, гидроксила и хлора остаются по окончании реакции и при соответствующих условиях соединяются с образованием молекул соединения $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$. Это соединение при растворении может образовывать гидроксильные ионы и, следовательно, обладает основными свойствами; оно также может образовывать ионы соли (Mg и Cl) и обладает свойствами, характерными для солей. Вещества такого рода называются *основными солями*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Основная соль - это вещество, которое при растворении в воде может давать ионы как основания, так и соли.*

2. *Кислотные соли.* Аналогичным образом, когда серная кислота и гидроксид натрия соединяются в соотношении равного количества молекул каждого из них, возможно получить реакцию, выраженную уравнением

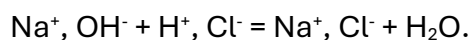


Ионы, оставшиеся после израсходования всех гидроксильных ионов, принадлежат кислоте (H) и соли (Na и т. д.). Они соединяются, образуя вещество NaHSO_4 , и когда раствор насыщается этим веществом в результате испарения, оно отделяется в виде кристаллов. В растворе это вещество может выделять ионы водорода и, следовательно, обладает кислотными свойствами; оно также может выделять ионы, характерные для соли. Поэтому его называют *кислотной солью*.

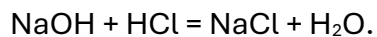
ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Кислотная соль - это соль, которая может давать ионы кислоты и соли в растворе.*

3. *Обычные соли.* Соли, которые являются продуктами полной нейтрализации, такие как Na_2SO_4 , и которые в растворе не могут давать ни водорода, ни гидроксильных ионов, а только ионы соли, называются *нормальными солями*, чтобы отличать их от кислотных и основных солей.

Методы выражения реакций между соединениями в растворе. Химические уравнения, представляющие реакции между веществами в растворе, могут представлять детали реакции, или они могут просто указывать на образующиеся конечные продукты. В последнем случае образование ионов не указано. Таким образом, если мы хотим привлечь внимание к деталям реакции между гидроксидом натрия и соляной кислотой в растворе, уравнение записывается следующим образом:



С другой стороны, если мы хотим просто представить сформированные конечные продукты, используется следующее.



Таким образом, будут использоваться оба этих метода:

Радикалы. Было подчеркнуто, что гидроксильная группа (ОН) всегда образует анион основания, в то время как группа NO_3 образует анион азотной кислоты и нитрата натрия; группа SO_4 - анион серной кислоты и сульфата кальция. Группа элементов, которая таким образом составляет часть молекулы, действуя как единое целое при химическом изменении или образуя ионы в растворе, называется *радикалом*. Некоторым из этих радикалов были даны специальные названия, обозначающие элементы, присутствующие в радикале. Таким образом, мы имеем гидроксильный радикал (ОН) и нитратный радикал (NO_3).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Радикал - это группа элементов, образующих часть молекулы и действующих как единое целое в химических реакциях.*

Названия кислот, оснований и солей. Поскольку кислоты, основания и соли настолько тесно связаны друг с другом, очень выгодно давать названия трем классам в соответствии с некоторой фиксированной системой. Общепринятая система следующая:

Наименование оснований. Все основания называются *гидроксидами*. Они отличаются друг от друга добавлением префикса к названию элемента, который находится в сочетании с гидроксильной группой. Примеры: гидроксид натрия (NaOH); гидроксид кальция (Ca(OH)_2); гидроксид меди (Cu(OH)_2).

Наименование кислот. Способ обозначения кислот зависит от того, состоит ли кислота из двух элементов или из трех.

1. *Бинарные кислоты.* Кислоты, содержащие только один элемент в дополнение к водороду, называются *бинарными кислотами*. Им даны имена, состоящие из префикса *hydro-*, названия второго присутствующего элемента и окончания *-ic*. Примеры: соляная кислота (HCl); сероводородная кислота (H_2S).

2. *Тройные кислоты.* В дополнение к двум элементам, присутствующим в бинарных кислотах, подавляющее большинство кислот также содержат кислород. Следовательно, они состоят из трех элементов и называются *тройными кислотами*. Обычно бывает, что одни и те же три элемента могут соединяться в разных пропорциях, образуя несколько разных кислот. Наиболее известному из них присваивается название, оканчивающееся на суффикс *-ic*, в то время как тому, в котором меньше кислорода, присваивается аналогичное название, но оканчивающееся на суффикс *-ous*. Примеры: азотная кислота (HNO_3); азотистая кислота (HNO_2). В случаях, когда известно более двух кислот, используются приставки в дополнение к двум суффиксам *-ic* и *-ous*. Таким образом, приставка *per-* означает кислоту, еще более богатую кислородом; приставка *hypo-* означает кислоту с меньшим содержанием кислорода.

Наименование солей. Соли, полученной из бинарной кислоты, присваивается название, состоящее из названий двух составляющих ее элементов, с окончанием *-ide*. Пример: хлорид натрия (NaCl). Все остальные бинарные соединения называются таким же образом.

Соль тройной кислоты называется в соответствии с кислотой, из которой она получена. Тройная кислота с окончанием на *-ic* дает соль с названием, оканчивающимся на *-ate*, в то время как кислота с окончанием *na-ous* дает соль с названием, оканчивающимся на *-ite*. Следующая таблица прояснит применение этих принципов:

КИСЛОТЫ	СИМВОЛ	СОЛИ	СИМВОЛ
Соляной	HCl	Хлорид натрия	NaCl
Гипохлористый	HClO	Гипохлорит натрия	NaClO
Хлорный	HClO ₂	Хлорит натрия	NaClO ₂
Хлорный	HClO ₃	Хлорат натрия	NaClO ₃
Перхлорный	HClO ₄	Перхлорат натрия	NaClO ₄

УПРАЖНЕНИЯ

- 1. Было обнаружено, что** 25 мл раствора, содержащего 40 г гидроксида натрия на литр, нейтрализуют 25 мл раствора соляной кислоты. Какова была крепость кислотного раствора?
 - 2. После нейтрализации** раствора гидроксида натрия азотной кислотой после выпаривания осталось 100 г. нитрата натрия. Сколько каждого вещества было использовано?
 - 3. Раствор содержит** 18 г соляной кислоты на 100 куб. см. Для нейтрализации 30 мл раствора гидроксида натрия потребовалось 25 мл этого раствора. Какова была концентрация раствора гидроксида натрия в частях на сотню?
 - 4. Когда идеально сухую** серную кислоту обрабатывают идеально сухим гидроксидом натрия, химических изменений не происходит. Объясни.
 - 5. Когда к цинку** добавляют холодную концентрированную серную кислоту, никаких изменений не происходит. Вспомните действие разбавленной серной кислоты на тот же металл. Как вы объясняете разницу?
 - 6. Раствор соляной** кислоты в бензоле не проводит электрический ток. Будет ли выделяться водород при обработке этого раствора цинком? Объясни.
 - 7. (a)** Напишите уравнение для получения водорода из цинка и разбавленной серной кислоты. **(b)** Перепишите то же уравнение с точки зрения теории электролитической диссоциации, **(c)** Вычтите общий ион SO₄ из обоих членов уравнения, **(d)** Из полученного уравнения объясните, в чем заключается получение водорода при рассмотрении с точки зрения этой теории.
 - 8. Таким же образом,** как в предыдущем упражнении, объясните, в чем заключается действие натрия на воду с образованием водорода.
-

ГЛАВА XI

ВАЛЕНТНОСТЬ

Определение валентности. Изучение формул различных бинарных соединений показывает, что элементы различаются между собой количеством атомов других элементов, которые они способны удерживать в сочетании. Это проиллюстрировано в формулах

HCl , H_2O , H_3N , H_4C .
(соляная кислота) (вода) (аммиак) (болотный газ)

Следует заметить, что в то время как один атом хлора соединяется с одним атомом водорода, атом кислорода соединяется с двумя, атом азота с тремя, атом углерода с четырьмя. Число, выражающее это соотношение между атомами, является определенным свойством каждого элемента и называется его *валентностью*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Валентность элемента - это то свойство, которое определяет количество атомов другого элемента, которое его атом может содержать в комбинации.*

Валентность - числовое свойство. Следовательно, валентность - это просто числовое соотношение, которое не передает никакой информации об интенсивности сродства между атомами. Судя по теплу, выделяемому при их соединении, кислород обладает гораздо более сильным сродством к водороду, чем азот, но атом кислорода может соединяться только с двумя атомами водорода, в то время как атом азота может соединяться с тремя.

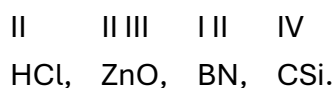
Мера валентности. При выражении валентности элемента мы должны выбрать некоторый стандарт для сравнения, точно так же, как при измерении любой другой числовой величины. Было обнаружено, что атом водорода никогда не способен удерживать в комбинации более одного атома любого другого элемента. Поэтому за стандарт берется водород, и другие элементы сравниваются с ним при определении их валентности. Ряд других элементов подобен водороду в способности соединяться не более чем с одним атомом других элементов, и такие элементы называются *одновалентными*. Среди них хлор, йод и натрий. Такие элементы, как кислород, кальций и цинк, которые могут соединяться с двумя атомами водорода или другими одновалентными элементами, называются *двухвалентными*. Аналогично, у нас есть *трехвалентные*, *четырёхвалентные*, *пятивалентные* элементы. Ни один из них не имеет валентности более 8.

Косвенная мера валентности. Многие элементы, особенно среди металлов, нелегко образуют соединения с водородом, и их валентность нелегко определить путем прямого сравнения со стандартным элементом. Однако эти элементы соединяются с другими одновалентными элементами, такими как хлор, и их валентность можно определить по образовавшимся таким образом соединениям.

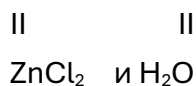
Переменная валентность. Многие элементы способны проявлять разную валентность при различных обстоятельствах. Таким образом, мы имеем соединения Cu_2O и CuO , CO и CO_2 , FeCl_2 и FeCl_3 . Не всегда возможно присвоить элементу фиксированную валентность. Тем не менее, каждый элемент имеет тенденцию проявлять некоторую нормальную валентность, и

соединения, в которых он имеет валентность, отличную от этой, склонны быть нестабильными и легко превращаться в соединения, в которых валентность элемента нормальна. Валентности различных элементов станут вам знакомы по мере их детального изучения.

Валентность и соотношения сочетаний. Когда элементы соединяются с образованием соединений, соотношение, в котором они соединяются, будет определяться их валентностью. В тех соединениях, которые состоят из двух непосредственно соединенных элементов, объединение происходит между таким количеством двух атомов, которые имеют равные валентности. Следовательно, элементы с одинаковой валентностью будут объединяться атом за атомом. Обозначая валентность атомов римскими цифрами, расположенными над их символами, мы имеем формулы



Двухвалентный элемент, с другой стороны, соединится с двумя атомами одновалентного элемента. Таким образом, мы имеем



(цифры над каждым символом представляют сумму валентностей атомов присутствующего элемента). Трехвалентный атом соединится с тремя атомами одновалентного элемента, как в соединении



Если трехвалентный элемент объединяется с двухвалентным элементом, объединение будет происходить между двумя атомами трехвалентного элемента и тремя атомами двухвалентного элемента, поскольку эти числа являются наименьшими и имеют одинаковую валентность. Таким образом, оксид трехвалентного металлического алюминия имеет формулу Al_2O_3 . Наконец, один атом четырехвалентного элемента, такого как углерод, соединится с четырьмя атомами одновалентного элемента, как в соединении CH_4 , или с двумя атомами двухвалентного элемента, как в соединении CO_2 .

У нас нет знаний о том, почему элементы различаются по своей способности объединяться, и нет способа определить их валентность, кроме как экспериментально.

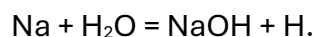
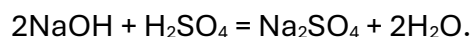
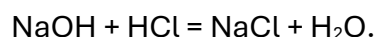
Валентность и структура соединений. Время от времени будут встречаться соединения, которые являются очевидными исключениями из общих утверждений, только что сделанных в отношении валентности. Таким образом, исходя из формулы для диоксида водорода (H_2O_2), можно предположить, что кислород одновалентный; однако он определенно двухвалентен в воде (H_2O). То, что он также может быть двухвалентным в H_2O_2 , может быть разъяснено следующим образом: единичная валентность каждого элемента может быть представлена графически линией, прикрепленной к его символу. Одновалентный водород и двухвалентный кислород тогда будут иметь символы H- и -O-. Когда атомы объединяются, каждая единичная

валентность одного атома объединяется с единичной валентностью другого атома. Таким образом, состав воды может быть выражен формулой H-O-H , которая предназначена для того, чтобы показать, что каждая из единичных валентностей кислорода соответствует единичной валентности отдельного атома водорода.

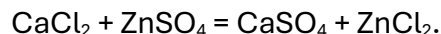
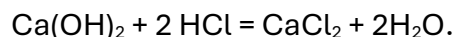
Химическое поведение диоксида водорода приводит к выводу, что два атома кислорода в его молекуле находятся в прямом сочетании друг с другом, и, кроме того, каждый из них находится в сочетании с атомом водорода. Это может быть выражено формулой H-O-O-H . Следовательно, кислород в соединении двухвалентный, как и в воде. Таким образом, будет видно, что структура соединения должна быть известна до того, как можно будет определенно определить валентность атомов, составляющих соединение.

Такие формулы, как H-O-H и H-O-O-H , известны как *структурные формулы*, поскольку они предназначены для отображения того, что известно о расположении атомов в молекулах.

Валентность и замещающая способность атомов. Точно так же, как элементы, имеющие одинаковую валентность, соединяются друг с другом атом за атомом, так и если они заменяют друг друга в химической реакции, они будут делать это в том же соотношении. Это видно из следующих уравнений, в которых одновалентный атом водорода заменен одновалентным атомом натрия:



Аналогично, один атом двухвалентного кальция заменит два атома одновалентного водорода или один двухвалентный цинк:



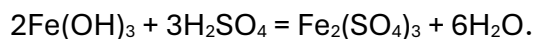
Аналогичным образом, один атом трехвалентного элемента заменит три одновалентных элемента, или два атома заменят три атома двухвалентного элемента.

Валентность и ее приложения к формулам солей. Хотя истинная природа валентности не понята и многие вопросы, связанные с этим предметом, остаются без ответа, тем не менее многие из основных фактов оказывают большую помощь изучающему. Таким образом, формула соли отличается от формулы кислоты, из которой она получена, тем, что водород кислоты был заменен металлом. Таким образом, если известно, что данный металл образует обычную соль с определенной кислотой, то формулу соли можно сразу определить, если известна валентность

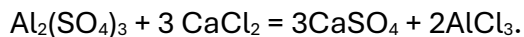
металла. Поскольку натрий одновалентен, натриевыми солями кислот HCl и H_2SO_4 будут соответственно NaCl и Na_2SO_4 . Один атом двухвалентного цинка заменит 2 атома водорода, так что соответствующими солями цинка будут ZnCl_2 и ZnSO_4 .

Определить формулу сульфата алюминия несколько сложнее. Алюминий трехвалентен, и простейшее соотношение, в котором атом алюминия может заменить водород в серной кислоте, составляет 2 атома алюминия (6 валентностей) к 3 молекулам серной кислоты (6 атомов водорода). Формула сульфата тогда будет $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Валентность и ее применение при написании уравнений. Легко увидеть, что знание валентности также очень помогает при написании уравнений для реакций двойного разложения. Таким образом, в общей реакции между кислотой и основанием основное действие осуществляется между одновалентным ионом водорода и одновалентным гидроксильным ионом. Основание и кислоту всегда следует брать в таких пропорциях, чтобы обеспечить равное количество каждого из этих ионов. Таким образом, в реакции между гидроксидом железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) and sulphuric acid (H_2SO_4) необходимо будет взять 2 молекулы первого и 3 молекулы последнего, чтобы получить равное количество двух ионов, а именно 6. Тогда уравнение будет иметь вид,,

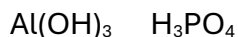
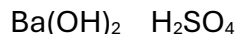
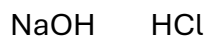


При определенных условиях соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и CaCl_2 подвергаются двойному разложению, при этом два металла, алюминий и кальций, меняются местами. Простейшим обменным соотношением в данном случае является 2 атома алюминия (6 валентностей) и 3 атома кальция (6 валентностей). Следовательно, реакция будет протекать между 1 молекулой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 3 молекулами CaCl_2 , и уравнение будет следующим:



УПРАЖНЕНИЯ

1. Валентности натрия, кальция и алюминия равны 1, 2 и 3 соответственно; напишите формулы их хлоридов, сульфатов и фосфатов (фосфорная кислота = H_3PO_4), исходя из предположения, что они образуют соли нормального состава.
2. Железо образует один ряд солей, в которых оно имеет валентность 2, и другой ряд, в котором оно имеет валентность 3; напишите формулы для двух хлоридов железа, а также для двух сульфатов, исходя из предположения, что они имеют нормальный состав.
3. Напишите уравнение, представляющее нейтрализацию каждого из следующих оснований каждой из кислот, формулы которых приведены:



4. Серебро действует как одновалентный элемент, а кальций - как двухвалентный элемент при образовании соответствующих нитратов и хлоридов. (a) Напишите формулу для нитрата серебра; для хлорида кальция. (b) Когда растворы этих двух солей смешиваются, два металла, серебро и кальций, меняются местами; напишите уравнение реакции.

5. Сурьма действует как трехвалентный элемент при образовании хлорида. (a) Какова формула хлорида сурьмы? (b) Когда сероводородную кислоту (H_2S) вводят в раствор этого хлорида, происходит обмен водорода и сурьмы; напишите уравнение реакции.

6. Свинец имеет валентность 2, а железо - 3 в соединениях, известных соответственно как нитрат свинца и сульфат железа. (a) Напишите формулы для этих двух соединений. (b) При смешивании их растворов два металла меняются местами; напишите уравнение реакции.

ГЛАВА XII

СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

Возникновение. Как указывалось в предыдущей главе, азот составляет значительную долю атмосферы. Однако соединения азота не могут быть легко получены из этого источника, поскольку при любой обычной температуре азот способен соединяться непосредственно с очень небольшим количеством элементов.

В определенных формах сочетания азот содержится в почве, из которой он усваивается растениями и превращается в сложные вещества, состоящие в основном из углерода, водорода, кислорода и азота. Животные, питающиеся этими растениями, усваивают азотистые вещества, так что этот элемент является неотъемлемой составляющей как растений, так и животных.

Разложение органических веществ бактериями. Когда живая материя умирает и подвергается распаду, происходят сложные химические реакции, одним из результатов которых является то, что азот органического вещества высвобождается либо в виде элемента азота, либо в форме простых соединений, таких как аммиак (NH_3) или оксиды азота. Эксперимент показал, что все подобные процессы распада происходят из-за действия различных видов бактерий, причем каждый конкретный вид вызывает различные изменения.

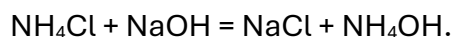
Разложение органических веществ под действием тепла. При сильном нагревании органического вещества его разложение на более простые вещества происходит во многом таким же образом, как и в случае бактериального разложения. Уголь - это сложное вещество растительного происхождения, состоящее в основном из углерода, но также содержащее водород, кислород и азот. При нагревании в закрытом сосуде, исключая доступ воздуха, примерно седьмая часть азота превращается в аммиак, и это основной источник, из которого получают аммиак и его соединения.

СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА С ВОДОРОДОМ

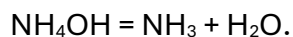
Аммиак (NH_3). Известно несколько соединений, состоящих исключительно из азота и водорода, но здесь необходимо учитывать только одно - аммиак.

Получение аммиака. Аммиак получают в лаборатории методом, отличным от того, который используется в коммерческих целях.

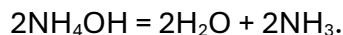
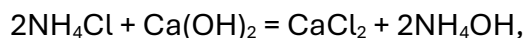
1. *Лабораторный метод.* В лабораторных условиях аммиак получают из хлорида аммония, соединения, имеющего формулу NH_4Cl , и получаемого при производстве угольного газа. Как будет показано далее в этой главе, группа NH_4 в этом соединении действует как одновалентный радикал и известна как *аммоний*. Когда хлорид аммония нагревают с гидроксидом натрия, аммоний и натрий меняются местами, и реакция выражается следующим уравнением.



Образующийся таким образом гидроксид аммония (NH_4OH) нестабилен и распадается на воду и аммиак.



Гидроксид кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) часто используется вместо более дорогого гидроксида натрия, при этом уравнения являются



При приготовлении хлорид аммония и гидроксид кальция смешивают вместе и помещают в колбу, расположенную так, как показано на рис. 35. Смесь слегка нагревают, когда аммиак выделяется в виде газа и собирается путем вытеснения воздуха.

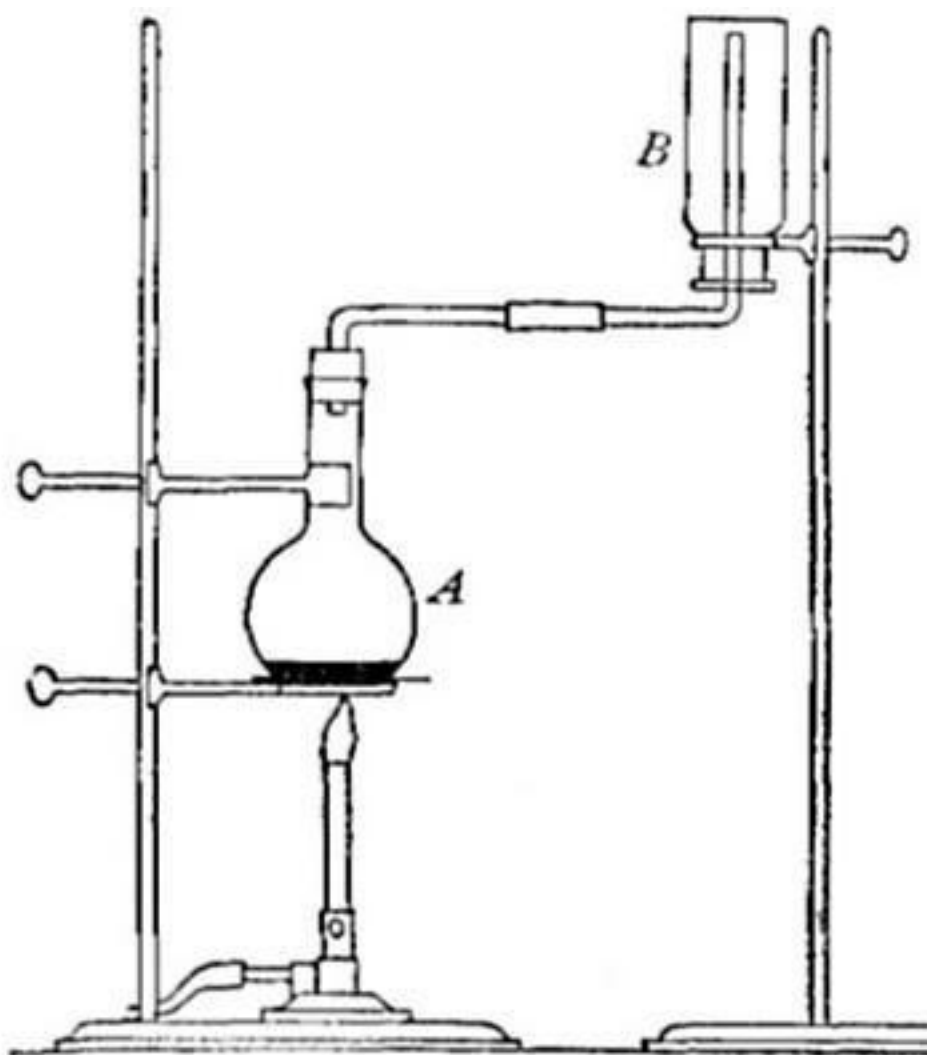
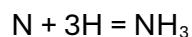


Рис. 35

2. *Коммерческий метод.* Почти весь коммерческий аммиак поступает с газовых заводов. Обычный осветительный газ получают путем перегонки угля, как будет объяснено позже, и среди продуктов этой перегонки получается раствор аммиака в воде. Этот раствор, известный как *газовый раствор*, содержит не только аммиак, но и другие растворимые вещества. Большинство из них химически соединяются с известью, в то время как аммиак - нет; если затем в газовый раствор добавляют известь и раствор нагревают, аммиак вытесняется из смеси. Его можно снова растворить в чистой холодной воде, образуя *аква-аммиаки* или коммерческую аммиачную воду.

Приготовление из водорода и азота. Когда электрические искры пропускаются в течение некоторого времени через смесь водорода и азота, небольшой процент двух элементов в смеси превращается в аммиак. Однако действие вскоре прекращается по той причине, что аммиак разлагается под действием электрического разряда. Реакция, выраженная в уравнении



следовательно, может двигаться в любом направлении в зависимости от относительных количеств присутствующих веществ. Это напоминает аналогичное превращение кислорода в озон, которое вскоре прекращается, потому что озон, в свою очередь, разлагается на кислород.

Физические свойства. При обычных условиях аммиак представляет собой газ с плотностью 0,59. Следовательно, он немногим более чем наполовину тяжелее воздуха. Он легко конденсируется в бесцветную жидкость, и теперь его можно приобрести в жидком виде в стальных баллонах. Газ бесцветный и имеет сильный, удушающий запах. Он хорошо растворим в воде, в 1 л воды при температуре 0° с и давлении 760 мм рт. ст. растворяется 1148 л газа. При растворении этого большого объема газа вода значительно расширяется, так что плотность раствора меньше плотности воды, причем самые крепкие растворы имеют плотность 0,88.

Химические свойства. Аммиак не поддерживает горение и не будет гореть в обычных условиях. В атмосфере кислорода он горит слабым желтоватым пламенем. В сухом состоянии это не очень активное вещество, но во влажном состоянии оно соединяется с большим количеством веществ, особенно с кислотами.

Использование. Было заявлено, что аммиак может конденсироваться до жидкого состояния под давлением. Если снять давление с полученной таким образом жидкости, она быстро переходит снова в газообразное состояние и при этом поглощает большое количество тепла. Этот факт используется при приготовлении искусственного льда. Большие количества аммиака также используются при получении соединений аммония.

Изготовление искусственного льда. На рис. 36 показан способ приготовления искусственного льда. Газообразный аммиак сжижается в трубах X с помощью насоса Y. Выделяемое тепло поглощается водой, текущей по трубам. Трубы ведут в большой резервуар для рассола, поперечное сечение которого показано на рисунке. В рассол (концентрированный раствор поваренной соли), содержащийся в этом резервуаре, погружают сосуды A, B, C, наполненные чистой водой. Давление жидкого аммиака снижается по мере того, как он поступает в трубы, погруженные в рассол, а тепло, поглощаемое при быстром испарении жидкости, снижает температуру рассола ниже нуля. Таким образом, вода в A, B, C замораживается в виде кусочков льда. Газообразный аммиак, образующийся в результате испарения жидкого аммиака, снова конденсируется, так что процесс является непрерывным.

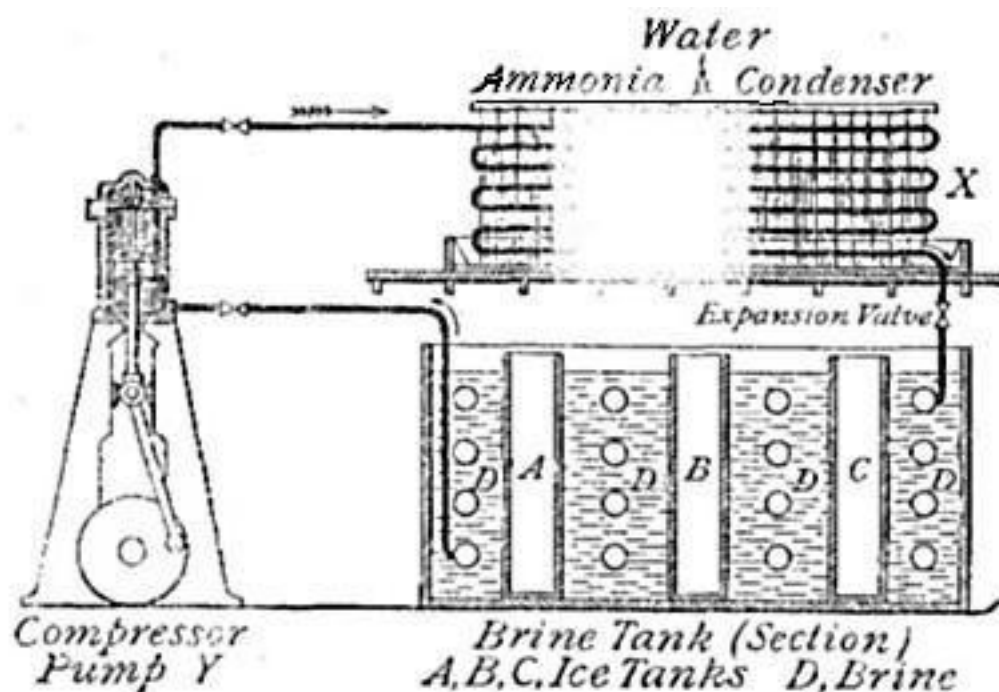
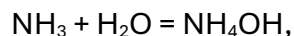
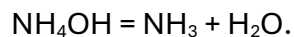


Рис. 36

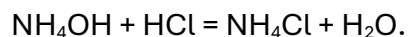
гидроксид аммония (NH_4OH). Установлено, что раствор аммиака в воде обладает сильными щелочными свойствами и, следовательно, содержит гидроксильные ионы. Лакмусовая бумажка становится красной; на ощупь она напоминает мыло; нейтрализует кислоты, образуя с ними соли. Поэтому представляется вероятным, что при растворении аммиака в воде он химически соединяется с ней в соответствии с уравнением



и что это вещество NH_4OH , называемое гидроксидом аммония, которое обладает основными свойствами, диссоциируя на ионы NH_4 и OH . Гидроксид аммония никогда не получали в чистом виде. При каждой попытке его выделения вещество распадается на воду и аммиак,—



Радикал аммония. Радикал NH_4 играет роль металла во многих химических реакциях и называется аммонием. Окончание *-ium* дается названию для обозначения металлических свойств вещества, поскольку названия металлов в целом имеют это окончание. Соли, образующиеся при действии основного гидроксида аммония на кислоты, называются солями аммония. Таким образом, с соляной кислотой образуется хлорид аммония в соответствии с уравнением



Аналогично, с азотной кислотой образуется нитрат аммония (NH_4NO_3), а с серной кислотой - сульфат аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

Следует отметить, что при нейтрализации гидроксида аммония кислотами группа NH_4 замещает один атом водорода кислоты, точно так же, как это делает натрий. Таким образом, эта группа действует как одновалентный металл.

Соединение азота с водородом по объему. При подходящих условиях аммиак может быть разложен на азот и водород путем пропускания электрических искр через газ. Точные измерения показали, что при разложении аммиака из двух объемов газа получается один объем азота и три объема водорода. Следовательно, если бы эти два элемента соединялись непосредственно, один объем азота соединялся бы с тремя объемами водорода, образуя два объема аммиака. Здесь, как и при образовании пара из водорода и кислорода, небольшие целые числа служат для обозначения соотношения между объемами соединяющихся газов и объемом газообразного продукта.

СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА С КИСЛОРОДОМ И ВОДОРОДОМ

В дополнение к гидроксиду аммония азот образует несколько соединений с водородом и кислородом, из которых наиболее известны азотная кислота (HNO_3) и азотистая кислота (HNO_2).

Азотная кислота (HNO_3). Азотная кислота в природе не встречается в какой-либо степени, но некоторые из ее солей, особенно нитрат натрия (NaNO_3) и нитрат калия (KNO_3), встречаются в больших количествах. Из этих солей можно получить азотную кислоту.

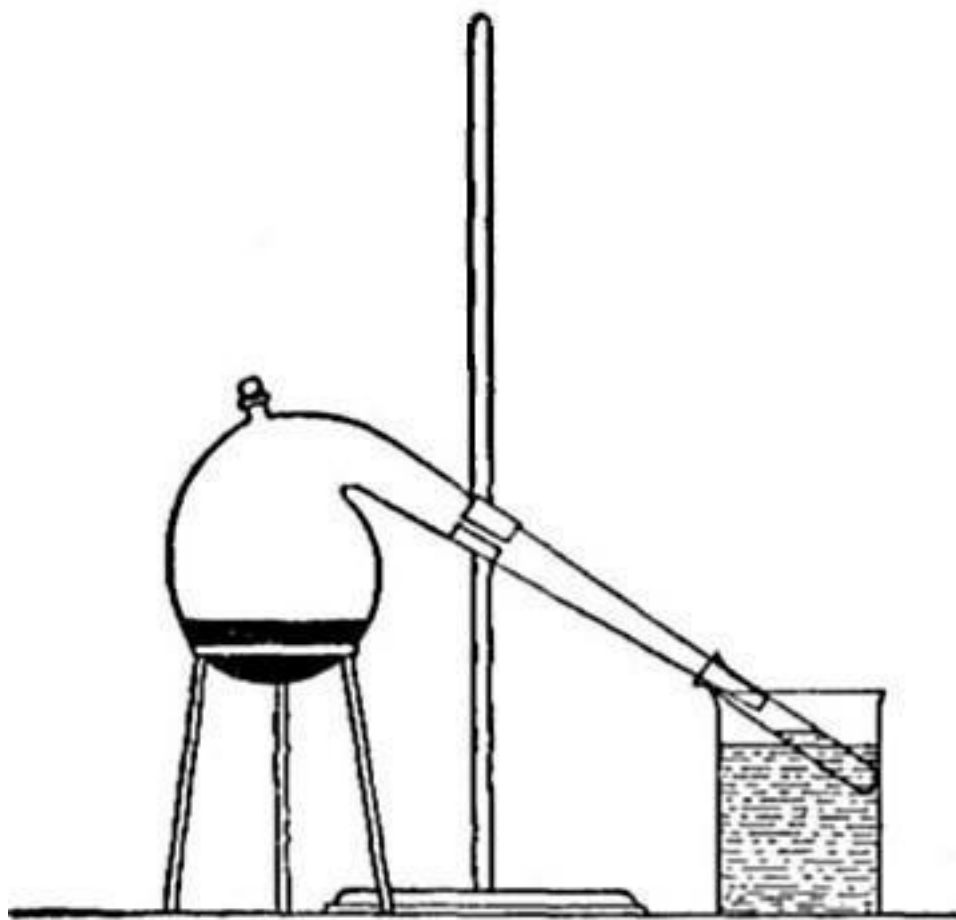
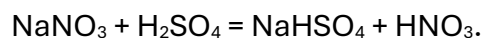
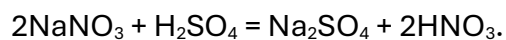


Рис. 37

Получение азотной кислоты. Когда нитрат натрия обрабатывают концентрированной холодной серной кислотой, химического воздействия, по-видимому, не происходит. Однако, если смесь нагревают в реторте, азотная кислота выделяется в виде пара и может быть легко сконденсирована до жидкости путем пропускания пара в трубку, окруженную холодной водой, как показано на рис. 37. Исследование жидкости, оставшейся в реторте, показывает, что она содержит сульфат натриевой кислоты (NaHSO_4), так что реакцию можно представить уравнением



Если взять меньшее количество серной кислоты и нагреть смесь до высокой температуры, образуется обычный сульфат натрия:



Однако в этом случае при более высокой требуемой температуре часть азотной кислоты разлагается.

Промышленное получение азотной кислоты. На рис. 38 показана форма аппарата, используемого при получении азотной кислоты в больших масштабах. Нитрат натрия и серную кислоту нагревают в железной реторте *A*. Образующиеся пары кислоты проходят в направлении, указанном стрелками, и конденсируются в стеклянных пробирках *B*, которые накрыты тканью, охлаждаемой струями воды. Эти трубки наклонены так, что жидкость, образующаяся в результате конденсации паров, стекает обратно в *C* и отводится в большие сосуды (*D*).

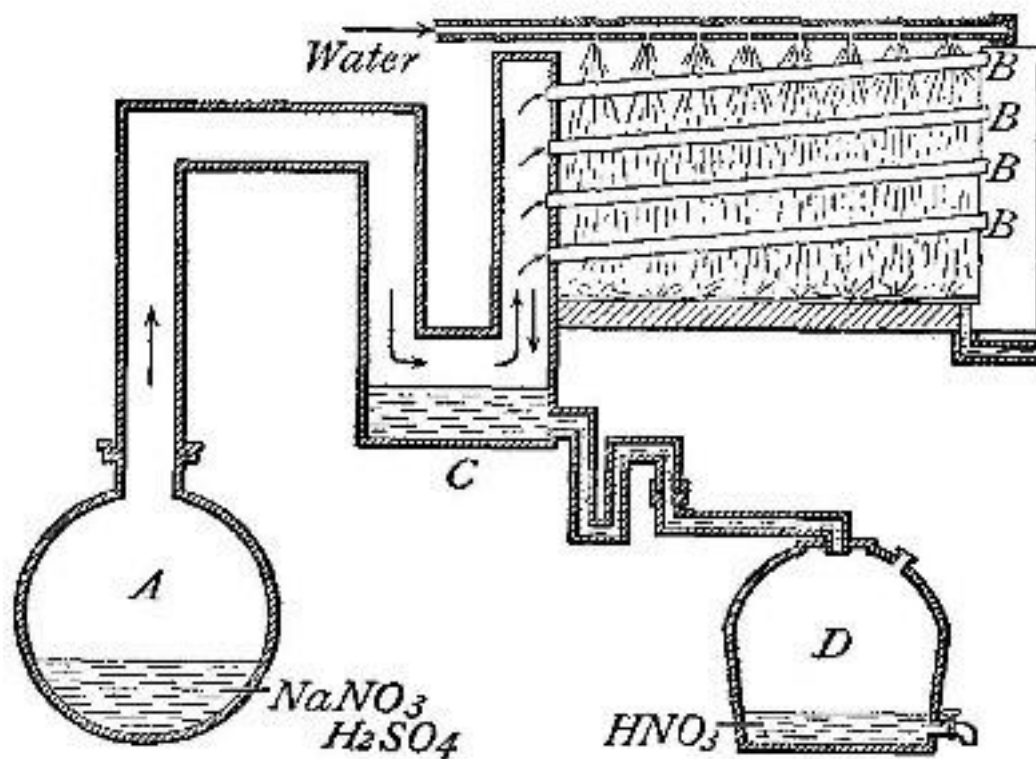


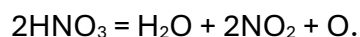
Рис. 38

Физические свойства азотной кислоты. Чистая азотная кислота представляет собой бесцветную жидкость, которая кипит при температуре около 86° и имеет плотность 1,56. Коммерческая концентрированная кислота содержит около 68% кислоты, остальное - вода. Такая смесь имеет плотность 1,4. Концентрированная кислота несколько испаряется во влажном воздухе и имеет резкий удушающий запах.

Химические свойства. Наиболее важными химическими свойствами азотной кислоты являются следующие.

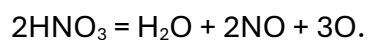
1. *Свойства кислот.* Как следует из названия, это вещество представляет собой кислоту и обладает всеми свойствами веществ этого класса. В разбавленных растворах оно меняет цвет лакмусовой бумажки на синий и имеет кислый вкус. Он образует в растворе ионы водорода и нейтрализует основания, образуя соли. Он также воздействует на оксиды большинства металлов, образуя соль и воду. Это одна из сильнейших кислот.

2. *Разложение при нагревании.* При кипячении или воздействии в течение некоторого времени солнечного света он подвергается частичному разложению в соответствии с уравнением

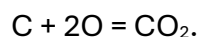


Вещество N_2O_5 , называемое перекисью азота, представляет собой газ коричневатого цвета, который легко растворим в воде и азотной кислоте. Поэтому он растворяется в неразложившейся кислоте и придает ей желтоватый или красноватый цвет. Концентрированная азотная кислота, сильно насыщенная этим веществом, называется *дымящейся азотной кислотой*.

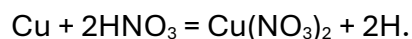
3. *Окисляющее действие.* Согласно своей формуле, азотная кислота содержит большой процент кислорода, и только что упомянутая реакция показывает, что это соединение не очень стабильно и легко подвергается разложению. Эти свойства должны делать его хорошим окислителем, и мы обнаруживаем, что это так. При обычных обстоятельствах, действуя в качестве окислителя, он разлагается в соответствии с уравнением



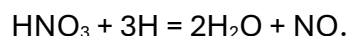
Кислород поглощается окисленным веществом, а не высвобождается, как указано в уравнении. Таким образом, если углерод окисляется азотной кислотой, кислород соединяется с углеродом, образуя диоксид углерода (CO_2):



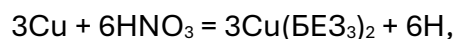
4. *Воздействие на металлы.* Мы видели, что при воздействии кислоты на металл высвобождается водород. Соответственно, когда азотная кислота воздействует на металл, такой как медь, мы должны ожидать протекания реакции, которая выражена в уравнении

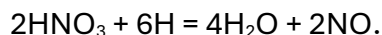


Эта реакция действительно имеет место, но выделившийся водород немедленно окисляется до воды другой порцией азотной кислоты в соответствии с уравнением

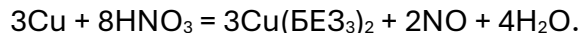


При написании этих двух уравнений в первом уравнении выделяются два атома водорода, а во втором расходуются три. Чтобы водород мог быть равен в двух уравнениях, мы должны умножить первое на 3, а второе на 2. Тогда мы получим





Теперь два уравнения можно объединить в одно, сложив величины по обе стороны от знака равенства, за вычетом водорода, который выделяется в одной реакции и расходуется в другой. Тогда мы получим уравнение



При воздействии азотной кислоты на металлы может происходить ряд других реакций, приводящих к образованию других оксидов азота, свободного азота или даже аммиака. Однако только что приведенная реакция является обычной.

Важность этапов реакции. Преимущество этого полного уравнения состоит в том, что оно позволяет очень легко рассчитать пропорции, в которых различные вещества вступают в реакцию или образуются в ней. Он неудовлетворителен тем, что не дает полной информации о том, как протекает реакция. Например, он не предполагает, что сначала образуется водород, а затем превращается в воду. Всегда гораздо важнее помнить этапы химической реакции, чем помнить уравнение, выражающее полное действие; поскольку, если эти этапы реакции понятны, полное уравнение легко получить только что описанным способом.

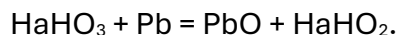
Соли азотной кислоты,—нитраты. Соли азотной кислоты называются нитратами. Многие из этих солей будут описаны при изучении металлов. Все они растворимы в воде и при нагревании до высокой температуры подвергаются разложению. В некоторых случаях нитрат при нагревании выделяет кислород, образуя нитрит:



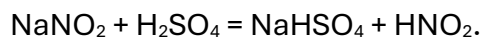
В других случаях разложение идет дальше, и металл остается в виде оксида:



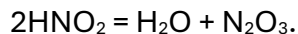
Азотистая кислота (HNO_2). Получить нитрит натрия (NaNO_2) несложно, как показано в реакции, приведенной на предыдущей странице. Вместо простого нагревания нитрата, лучше нагревать его вместе с мягким восстановителем, таким как свинец, когда происходит реакция, которая выражается уравнением



Когда нитрит натрия обрабатывают кислотой, такой как серная кислота, он разлагается и высвобождается азотистая кислота:



Однако кислота очень нестабильна и легко разлагается на воду и триоксид азота (N_2O_3):



Однако можно получить разбавленные растворы кислоты.

СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА С КИСЛОРОДОМ

Азот соединяется с кислородом с образованием пяти различных оксидов. Формулы и названия их следующие:

N_2O закись азота.

N_2O оксида азота.

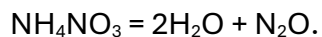
N_2O_2 перекиси азота.

N_2O_3 триоксида азота или азотистого ангидрида.

N_2O_5 пятиокиси азота или азотного ангидрида.

Сейчас они будут кратко обсуждены.

Закись азота (*веселящий газ*) (N_2O). Нитрат аммония, как и все нитраты, разлагается при нагревании; и из-за того, что он не содержит металла, но содержит как кислород, так и водород, реакция протекает своеобразно. Это представлено уравнением



Образующийся таким образом оксид азота называется закисью азота или веселящим газом. Это бесцветный газ со слабым запахом. Он до некоторой степени растворим в воде и в растворе имеет слегка сладковатый вкус. Он легко превращается в жидкость, и его можно приобрести в таком виде. При вдыхании он вызывает своего рода истерию (отсюда название "веселящий газ") и даже потерю сознания и нечувствительность к боли, если принимать его в больших количествах. Он долгое время использовался в качестве анестетика при небольших хирургических операциях, таких как стоматологические, но из-за неприятных последствий сейчас используется не так часто, как раньше.

Химически закись азота примечательна тем, что это очень энергичный окислитель. Такие вещества, как углерод, сера, железо и фосфор, сгорают в нем почти так же ярко, как в кислороде, образуя оксиды и высвобождая азот. Очевидно, что кислород в закиси азота не может удерживаться азотом в очень прочном соединении.

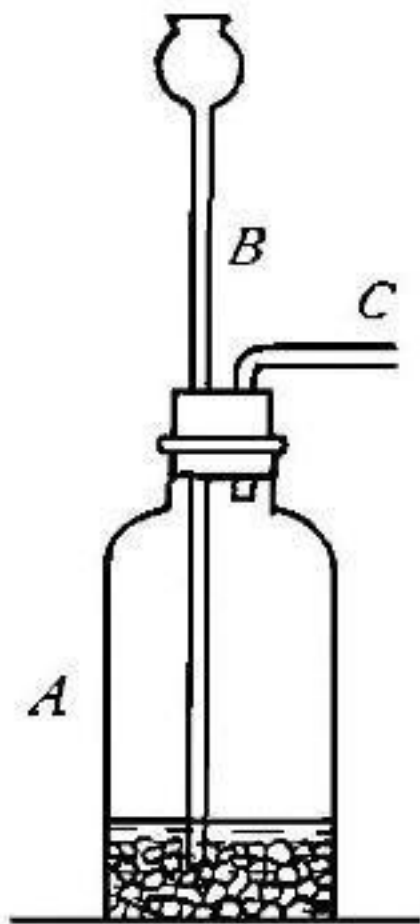
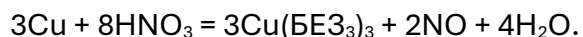


Рис. 39

Оксид азота (NO). Мы видели, что когда азотная кислота воздействует на металлы, такие как медь, происходит реакция, представленная следующим уравнением:



Оксид азота удобнее всего получать таким способом. Металл помещают в колбу A (рис. 39) и медленно добавляют кислоту через воронкообразную трубку B. Газ выходит через C и собирается над водой.

Чистый оксид азота - бесцветный газ, немного тяжелее воздуха, практически нерастворим в воде. Этот газ трудно сжигать. В отличие от закиси азота, оксид азота нелегко расстается со своим кислородом, и горючие вещества, вводимые в этот газ, обычно гаснут. Некоторые вещества, такие как фосфор, которые обладают очень сильным сродством к кислороду и которые энергично горят в воздухе, будут продолжать гореть в атмосфере оксида азота. В этом случае оксид азота теряет весь свой кислород, и азот высвобождается в виде газа.

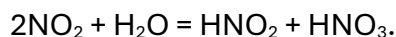
Действие оксида азота с кислородом. Когда оксид азота вступает в контакт с кислородом или с воздухом, он сразу же соединяется с кислородом даже при обычных температурах, образуя

красновато-желтый газ формулы $\text{N}^\ominus_2$, который называется перекисью азота. Это действие недостаточно энергично, чтобы вызвать пламя, хотя выделяется значительное количество тепла.

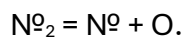
Перекись азота ($\text{N}^\ominus_2$). Этот газ, как мы только что видели, образуется при контакте оксида азота с кислородом. Его также можно приготовить путем нагревания определенных нитратов, таких как нитрат свинца:



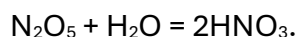
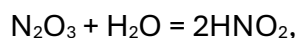
Это красновато-желтый газ с неприятным запахом, который довольно ядовит при вдыхании. Он тяжелее воздуха и легко конденсируется до жидкого состояния. Он растворяется в воде, но этот раствор не является простым физическим раствором; перекись азота разлагается, образуя смесь азотной и азотистых кислот:



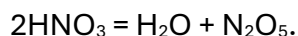
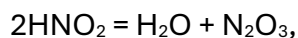
Перекись азота не будет соединяться с большим количеством кислорода; однако она будет отдавать часть своего кислорода горящим веществам, действуя как окислитель:



Ангидриды кислот. Оксиды N_2O_3 (трехокись азота) и N_2O_5 (пятиокись азота) получают редко, и их нет необходимости описывать отдельно. Они имеют очень интересную связь с азотными кислотами. При растворении в воде они соединяются с водой, образуя кислоты:



С другой стороны, азотистая кислота очень легко разлагается с образованием воды и трехокси азота, и подходящими средствами азотную кислоту аналогичным образом можно разложить на воду и пятиокись азота:



Ввиду тесной связи между этими оксидами и соответствующими кислотами их называют *ангидридами* кислот, причем N_2O_3 представляет собой азотистый ангидрид, а N_2O_5 азотный ангидрид.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: Любой оксид, который соединяется с водой с образованием кислоты или который вместе с водой образуется при разложении кислоты, называется ангидридом этой кислоты.

УПРАЖНЕНИЯ

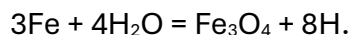
1. Абсолютно сухой аммиак не влияет на лакмусовую бумажку. Объясните.
 2. Можно ли высушить аммиак, пропустив газ через концентрированную серную кислоту? Объясните.
 3. Гидроксид аммония является слабым основанием, т.е. не обладает высокой степенью диссоциации. Когда он нейтрализуется сильными кислотами, теплота реакции меньше, чем при нейтрализации таким образом сильных оснований. Предложите какую-нибудь возможную причину этого.
 4. Почему при производстве искусственного льда используется рассол?
 5. Обсудите энергетические изменения, происходящие при производстве искусственного льда.
 6. Какой вес хлористого аммония необходим для получения достаточного количества аммиака для насыщения 1 л воды при 0°C и 760 мм рт. ст.?
 7. Какой вес нитрата натрия необходим для приготовления 100 куб. см товарной азотной кислоты? Какой вес нитрата калия необходим для получения такого же веса кислоты?
 8. 100 л перекиси азота растворили в воде и нейтрализовали гидроксидом натрия. Какие вещества образовались и в каком количестве каждого?(1 л перекиси азота весит 2,05 грамма.)
 9. Сколько литров закиси азота, отмеренных при стандартных условиях, можно приготовить из 10 г. нитрата аммония?
 10. Какой вес меди необходим для получения 50 л оксида азота в стандартных условиях?
 11. (a) Рассчитайте процентный состав оксидов азота. (b) Какой важный закон иллюстрирует эта серия веществ?
 12. Напишите уравнения, представляющие реакции между гидроксидом аммония и серной и азотной кислотой соответственно, в соответствии с теорией электролитической диссоциации.
 13. Таким же образом напишите уравнения, представляющие реакции между азотной кислотой и каждым из следующих оснований: NaOH, KOH, NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
-

ГЛАВА XIII

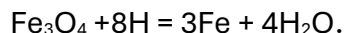
ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Обратимые реакции. Рассмотренные до сих пор реакции были представлены как продолжающиеся после их начала до тех пор, пока не будет израсходовано то или иное

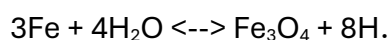
вещество, участвующее в реакции. В некоторых реакциях это не так. Например, мы видели, что при пропускании пара над горячим утюгом реакция представлена уравнением



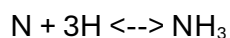
С другой стороны, при пропускании водорода через горячий оксид железа происходит обратная реакция:



Таким образом, реакция может идти в любом направлении, в зависимости от условий эксперимента. Такая реакция называется *обратимой реакцией*. Это представлено уравнением с двойными стрелками вместо знака равенства, таким образом:



Аналогичным образом, уравнение



выражает тот факт, что при некоторых условиях азот может соединяться с водородом с образованием аммиака, в то время как при других условиях аммиак разлагается на азот и водород.

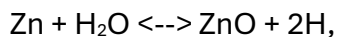
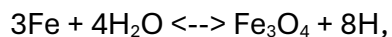
Превращение кислорода в озон также обратимо и может быть представлено следующим образом:

кислород $<-->$ озон.

Химическое равновесие. Обратимые реакции обычно не завершаются в одном направлении, если условия, при которых протекает реакция, не подобраны очень тщательно. Таким образом, если железо и пар помещены в нагретую трубку, пар воздействует на железо, образуя оксид железа и водород. Но эти вещества, в свою очередь, воздействуют друг на друга, снова образуя железо и пар. Когда эти две противоположные реакции протекают с такой скоростью, что вес железа, превращенного в оксид железа, просто уравнивается весом оксида железа, превращенного в железо, относительные веса четырех веществ, присутствующих в пробирке, больше не изменяются. Затем говорят, что реакция достигла равновесия.

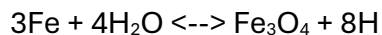
Факторы, определяющие точку равновесия. Есть два фактора, которые оказывают большое влияние на определение точки, в которой данная реакция достигнет равновесия.

1. *Влияние химической природы веществ.* Если выбраны две обратимые реакции одного и того же общего вида, было обнаружено, что точка равновесия в двух случаях различна. Например, в реакциях, представленных уравнениями



равновесие будет достигнуто, когда очень разные количества железа и цинка будут преобразованы в оксиды. Таким образом, индивидуальные химические свойства железа и цинка оказывают заметное влияние на точку, в которой будет достигнуто равновесие.

2. *Влияние относительной массы.* Если пробирка, в которой происходит реакция,

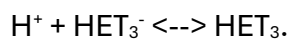


при достижении равновесия и подаче большего количества пара дополнительное количество железа преобразуется в оксид железа. При подаче большего количества водорода часть оксида восстанавливается до металла. Таким образом, точка равновесия зависит от относительных масс веществ, участвующих в реакции. Однако, когда одно из веществ является твердым, его масса оказывает незначительное влияние, поскольку на реакцию может повлиять только площадь его поверхности.

Условия, при которых завершаются обратимые реакции. Если после достижения равновесия между железом и паром трубку открыть и пропустить внутрь струю пара, водород уносится так же быстро, как он образуется. Следовательно, противоположная реакция водорода с оксидом железа должна прекратиться, и воздействие пара на железо будет продолжаться до тех пор, пока все железо не превратится в оксид железа.

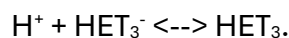
С другой стороны, если в трубку впустить поток водорода, то пар будет унесен водородом, и весь оксид железа восстановится до железа. *Таким образом, обратимая реакция может быть завершена в любом направлении, когда один из продуктов реакции удаляется так же быстро, как он образуется.*

Равновесие в растворе. Когда реакции протекают в растворе в воде, действуют те же общие принципы. Однако дело не так просто, как в только что описанном случае, из-за того факта, что многие реакции в растворе происходят из-за присутствия ионов. Веществами, наиболее часто используемыми в растворе, являются кислоты, основания или соли, и все они подвергаются диссоциации. Любое равновесие, которое может быть достигнуто в растворах этих веществ, должно иметь место между различными образующимися ионами, с одной стороны, и недиссоциированными молекулами, с другой. Таким образом, при растворении азотной кислоты в воде достигается равновесие в соответствии с уравнением



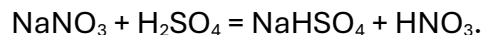
Условия, при которых завершаются обратимые реакции в растворе. Равновесие между веществами в растворе может быть нарушено, и реакция может протекать в одном направлении до завершения любым из трех способов.

1. *Может образовываться газ, который выходит из раствора.* Когда нитрат натрия и серная кислота соединяются в растворе, образуются все четыре иона: Na^+ , NO_3^- , H^+ , SO_4^{2-} . Эти ионы могут свободно перегруппировываться в различных комбинациях. Например, ионы H^+ и NO_3^- достигнут равновесия

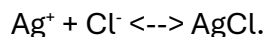


Если эксперимент проводится с очень небольшим количеством присутствующей воды, как в случае приготовления азотной кислоты, равновесие будет достигнуто, когда большая часть ионов H^+ и NO_3^- объединятся с образованием недиссоциированного HNO_3 .

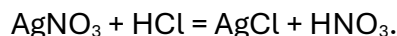
Наконец, если смесь теперь нагреть выше температуры кипения азотной кислоты, кислота отгонится так же быстро, как и образуется. Затем все больше и больше ионов H^+ и NO_3^- будут объединяться, и процесс будет продолжаться до тех пор, пока один или другой из них не будет полностью удален из раствора. Оставшимся веществом является сульфат кислоты натрия (NaHSO_4), и поэтому реакцию можно выразить уравнением



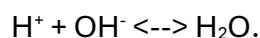
2. *Может образоваться нерастворимое твердое вещество.* При соединении соляной кислоты (HCl) и нитрата серебра (AgNO_3) в растворе будут присутствовать следующие ионы: H^+ , Cl^- , Ag^+ , NO_3^- . Затем ионы Ag^+ и Cl^- установят равновесие



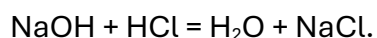
Но хлорид серебра (AgCl) почти полностью нерастворим в воде, и как только его образуется совсем немного, раствор становится перенасыщенным, а избыток соли выпадает в осадок. Затем соединяется больше ионов серебра и хлора, и это продолжается до тех пор, пока практически все серебро или ионы хлора не будут удалены из раствора. Затем мы говорим, что следующая реакция завершена:



3. *Два разных иона могут образовывать недиссоциированные молекулы.* При нейтрализации гидроксида натрия соляной кислотой ионы H^+ и OH^- приходят в равновесие



Но поскольку вода почти полностью не диссоциирована, равновесие может быть достигнуто только при наличии очень небольшого количества гидроксильных или водородных ионов. Следовательно, два иона продолжают объединяться до тех пор, пока один или другой из них практически не будет удален из раствора. Когда это происходит, нейтрализация, выраженная в следующем уравнении, является полной:



Получение кислот. Принцип обратимых реакций находит практическое применение при получении большинства распространенных кислот. Кислоту обычно получают путем обработки наиболее распространенной из ее солей какой-либо другой кислотой с высокой температурой кипения. Затем смесь нагревают до тех пор, пока не выделится желаемая кислота с более низкой температурой кипения. Из-за ее высокой температуры кипения (338°) для этой цели обычно используется серная кислота, в то время как большинство других кислот кипят ниже этой температуры.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Что произойдет, если соединить растворы нитрата серебра и хлорида натрия? Какие другие хлориды будут действовать аналогичным образом?
 2. Обратима ли реакция, выражаемая уравнением $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$? Если да, укажите условия, при которых это будет происходить в каждом направлении.
 3. Обратима ли реакция, выражаемая уравнением $2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$? Если да, укажите условия, при которых это будет происходить в каждом направлении.
 4. Предложите способ получения соляной кислоты.
-

ГЛАВА XIV

СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Возникновение. Элемент сера был известен с древнейших времен, поскольку он широко распространен в природе и встречается в больших количествах в несвязанном виде, особенно по соседству с вулканами. Сицилия издавна славилась своими серными рудниками, а более мелкие месторождения находятся в Италии, Исландии, Мексике и особенно в Луизиане, где ее широко добывают. В сочетании сера в изобилии встречается в виде сульфидов и сульфатсодержащих соединений. В меньших количествах она содержится в большом разнообразии минералов и является составной частью многих веществ животного и растительного происхождения.

Извлечение серы. Серу получают из самородного вещества, отделение сырой серы от породы и земляных материалов, с которыми она смешивается, является очень простым процессом. Руда из шахт просто нагревается до тех пор, пока сера не расплавится и не отделится от землистых примесей. Полученная таким образом неочищенная сера перегоняется в железном сосуде в форме реторты, выходная трубка которого открывается в охлаждающую камеру из кирпичной кладки. Когда пары серы впервые попадают в камеру охлаждения, они конденсируются в виде мелкокристаллического порошка, называемого *цветами серы*. Когда камера конденсации нагревается, сера собирается в ней в виде жидкости и вытягивается в цилиндрические формы, при этом продукт называется *серной вальцовкой* или *серой*.

Физические свойства. Рулонная сера представляет собой бледно-желтое кристаллическое вещество без выраженного вкуса и со слабым запахом. Нерастворим в воде, но свободно растворим в нескольких жидкостях, в частности в сероуглероде. Сера плавится при температуре 114,8°С. Чуть выше точки плавления он образует довольно жидкую жидкость соломенного цвета. При повышении температуры эта жидкость приобретает более темный цвет и становится гуще, пока примерно при температуре 235 ° не станет почти черной и настолько густой, что сосуд, содержащий ее, можно переворачивать без опасности вытекания жидкости. При более высоких температурах он снова становится жидким и кипит при температуре 448 °, образуя желтоватый пар. При охлаждении те же изменения происходят в обратном порядке.

Разновидности серы. Сера известна в двух основных формах, кристаллической и аморфной. Каждая из этих форм существует в определенных модификациях.

Кристаллическая сера. Сера встречается в двух кристаллических формах, а именно в ромбической сере и моноклинной сере.

1. *Ромбическая сера.* Когда сера кристаллизуется из своего раствора в сероуглероде, она разделяется на кристаллы, которые имеют тот же цвет и температуру плавления, что и рулонная сера, и имеют ромбическую форму. Валяная сера состоит из мельчайших ромбических кристаллов.

2. *Моноклинная сера.* Когда расплавленной сере дают остыть до тех пор, пока часть жидкости не затвердеет, а затем сливают оставшуюся жидкость, обнаруживается, что твердая сера, оставшаяся в сосуде, приняла форму мелких кристаллов игольчатой формы. Они сильно отличаются по внешнему виду от ромбических кристаллов, полученных кристаллизацией серы из ее раствора в сероуглероде. Игольчатая форма называется *моноклинной серой*. Две разновидности различаются также плотностью и температурой плавления, моноклинная сера плавится при 120°.

Моноклинная и ромбическая сера остаются неизменными при контакте друг с другом при температуре 96°. Выше этой температуры ромбическая форма превращается в моноклинную; при более низких температурах моноклинная форма превращается в ромбическую. Поэтому температуру 96 ° называют точкой перехода серы. Тепло высвобождается, когда моноклинная сера превращается в ромбическую.

Аморфная сера. Можно легко получить две разновидности аморфной серы. Это белая сера и пластиковая сера.

1. *Белая сера.* Цветы серы, приготовление которых было описано, состоят из смеси ромбических кристаллов и аморфных частиц. При обработке сероуглеродом кристаллы растворяются, оставляя аморфные частицы в виде белого осадка.

2. *Пластиковая сера.* Когда кипящую серу высыпают в холодную воду, она приобретает клейкую, тестообразную форму, которая довольно эластична. Это можно увидеть очень наглядно, перегнав серу из маленькой реторты с коротким горлышком, такой как представлена на рис. 40, и позволив жидкости стекать непосредственно в воду. Через несколько дней она становится довольно хрупкой и превращается в обычную ромбическую серу.

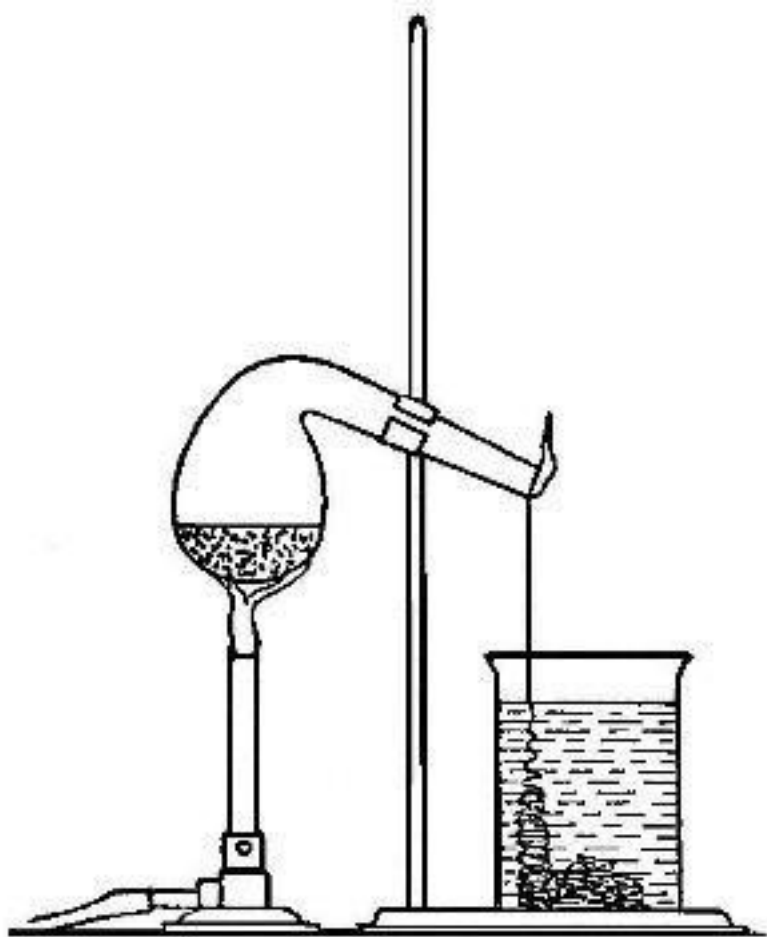


Рис. 40

Химические свойства серы. Когда серу нагревают до температуры воспламенения в кислороде или на воздухе, она горит бледно-голубым пламенем, образуя диоксид серы (SO_2). Небольшие количества триоксида серы (SO_3) также могут образовываться при сгорании серы. Большинство металлов при нагревании с серой соединяются непосредственно с ней, образуя сульфиды металлов. В некоторых случаях воздействие настолько энергично, что масса раскаляется, как это было замечено в случае соединения железа с серой. Это свойство напоминает действие кислорода на металлы, и в целом металлы, которые легко соединяются с кислородом, склонны довольно легко соединяться с серой.

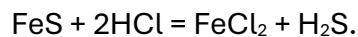
Применение серы. Большое количество серы используется в качестве бактерицида на виноградниках, а также при производстве пороха, спичек, вулканизированной резины и серной кислоты.

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ С ВОДОРОДОМ

Сероводородная кислота (H_2S). Это вещество представляет собой газ, состав которого выражается формулой H_2S и обычно называется сероводородом. Он содержится в парах, выходящих из вулканов, и в виде раствора в так называемых сернистых водах многих источников. Он образуется, когда органическое вещество, содержащее серу, подвергается

распаду, точно так же, как аммиак образуется при аналогичных обстоятельствах из азотистых веществ.

Приготовление. Сероводородную кислоту получают в лаборатории путем обработки сульфида кислотой. Сульфид железа (FeS) обычно используется:



Удобное устройство показано на рис. 41. Несколько кусков сульфида железа помещают в бутылку *A*, и разбавленную кислоту добавляют небольшими количествами за раз через воронкообразную трубку *B*, газ выходит через трубку *C*.

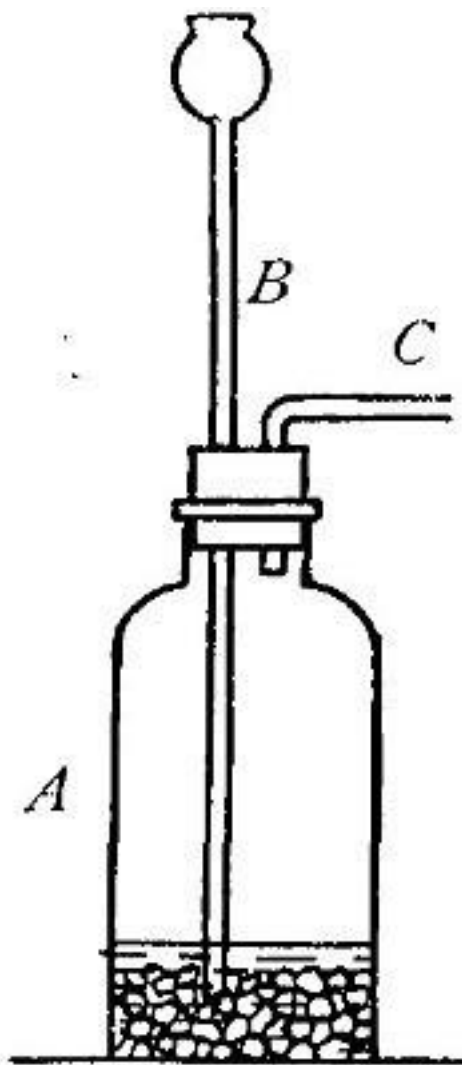


Рис. 41

Объяснение реакции. Сульфид железа представляет собой соль сероводородной кислоты, и поэтому эта реакция аналогична той, которая происходит при воздействии серной кислоты на нитрат. В обоих случаях соль и кислота соединяются вместе, и реакция имеет тенденцию продолжаться до тех пор, пока не будет достигнуто состояние равновесия. Это равновесие постоянно нарушается из-за выхода газообразной кислоты на свободу, так что реакция

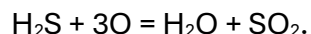
продолжается до тех пор, пока не будет разложена вся исходная соль. Две реакции отличаются тем, что первая завершается при обычных температурах, в то время как в случае воздействия серной кислоты на нитрат натрия реагирующие вещества необходимо нагревать таким образом, чтобы обеспечить температуру, при которой азотная кислота представляет собой газ.

Физические свойства. Сероводородная кислота представляет собой бесцветный газ, имеющий слабый, неприятный вкус и чрезвычайно неприятный запах. Он довольно слабо растворим в воде при обычных температурах, примерно три объема растворяются в одном литре воды. В кипящей воде он вообще не растворяется. В чистом виде он действует как сильнодействующий яд, и даже при большом разбавлении воздухом вызывает головную боль, головокружение и тошноту. Он немного тяжелее воздуха и имеет плотность 1,18.

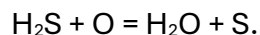
Химические свойства. Наиболее важными химическими свойствами сероводородной кислоты являются следующие:

1. *Свойства кислоты.* Сероводородная кислота - слабая кислота. В растворе в воде лакмусовая бумажка становится сине-красной и нейтрализует основания, образуя соли, называемые *сульфидами*.

2. *Воздействие на кислород.* Элементы, входящие в состав сероводородной кислоты, обладают сильным сродством к кислороду и не очень прочно удерживаются вместе. Следовательно, газ легко сгорает в кислороде или воздухе, согласно уравнению



Когда кислорода недостаточно как для серы, так и для водорода, последний элемент соединяется с кислородом, и сера высвобождается:

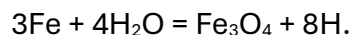


3. *Уменьшающее действие.* Благодаря легкости, с которой разлагается сероводородная кислота, и сильному сродству как серы, так и водорода к кислороду, это вещество является сильным восстановителем, отнимающим кислород у многих веществ, которые его содержат.

4. *Воздействие на металлы.* Сероводородная кислота действует на металлы аналогично воде. Таким образом, когда ее пропускают через нагретый утюг в трубке, реакция представлена уравнением

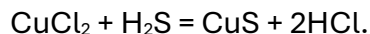


Вода в виде пара при аналогичных обстоятельствах действует в соответствии с уравнением



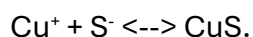
Соли сероводородной кислоты, —сульфиды. Соли сероводородной кислоты, называемые сульфидами, образуют важный класс солей. Многие из них в изобилии встречаются в природе, а некоторые из них являются важными рудами. Они будут часто упоминаться в связи с металлами.

Большинство сульфидов нерастворимы в воде, а некоторые из них нерастворимы в кислотах. Следовательно, когда сероводородную кислоту вводят в раствор соли, часто случается, что выпадает сульфид. Для хлорида меди уравнение имеет вид



Из-за того, что некоторые металлы осаждаются таким образом в виде сульфидов, а другие - нет, сероводородная кислота широко используется для разделения металлов в лаборатории.

Объяснение реакции. Когда сероводородная кислота и хлорид меди соединяются в растворе, присутствуют ионы меди и серы, и они приходят к равновесию, как показано в уравнении



Поскольку сульфид меди практически нерастворим в воде, как только образуется очень небольшое количество, раствор становится перенасыщенным, и избыток продолжает выпадать в осадок до тех пор, пока из раствора не будут удалены почти все ионы меди или серы. При взаимодействии с некоторыми другими ионами, такими как железо, образующийся сульфид не насыщает раствор, и осадка не образуется.

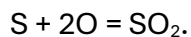
ОКСИДЫ СЕРЫ

Сера образует два хорошо известных соединения с кислородом: диоксид серы (SO_2), иногда называемый сернистым ангидридом; и триоксид серы (SO_3), часто называемый серным ангидридом.

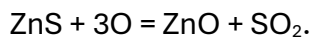
Диоксид серы (SO_2). Диоксид серы встречается в природе в газах, выходящих из вулканов, и в виде раствора в воде многих источников. Вероятно, его можно найти везде, где соединения серы подвергаются окислению.

Получение. Для получения диоксида серы можно упомянуть три основных способа:

1. *Путем сжигания серы.* Диоксид серы легко образуется при сгорании серы в кислороде или воздухе:



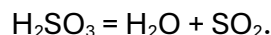
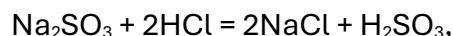
Он также образуется при сжигании веществ, содержащих серу:



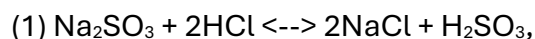
2. *Восстановлением серной кислоты.* Когда концентрированную серную кислоту нагревают с определенными металлами, такими как медь, часть кислоты превращается в медный купорос, а часть восстанавливается до сернистой кислоты. Затем последний разлагается на диоксид серы и воду, при этом полное уравнение составляет



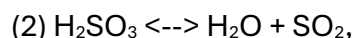
3. *Действием кислоты на сульфит.* Сульфиты представляют собой соли сернистой кислоты (H_2SO_3). Когда сульфит обрабатывают кислотой, сернистая кислота высвобождается и, будучи очень нестабильной, разлагается на воду и диоксид серы. Эти реакции выражены в уравнениях



Объяснение реакции. В этом случае мы имеем две обратимые реакции, зависящие друг от друга. В первой реакции,



нам следует ожидать, что в результате возникнет равновесие, поскольку ни одно из четырех веществ в уравнении не является нерастворимым или летучим, когда присутствует вода, удерживающая их в растворе. Но количество H_2SO_3 постоянно уменьшается из-за того, что оно разлагается, как представлено в уравнении



и диоксид серы, представляющий собой газ, улетучивается. Следовательно, равновесие не может быть достигнуто, поскольку количество сернистой кислоты постоянно уменьшается из-за утечки диоксида серы.

Физические свойства. Диоксид серы - бесцветный газ, который при обычных температурах в 2,2 раза тяжелее воздуха. У него специфический, раздражающий запах. Газ хорошо растворим в воде, один объем воды растворяет восемьдесят процентов газа в стандартных условиях. Он легко конденсируется до бесцветной жидкости, и в таком состоянии его можно приобрести и хранить в прочных бутылках, таких как та, что представлена на рис. 42.

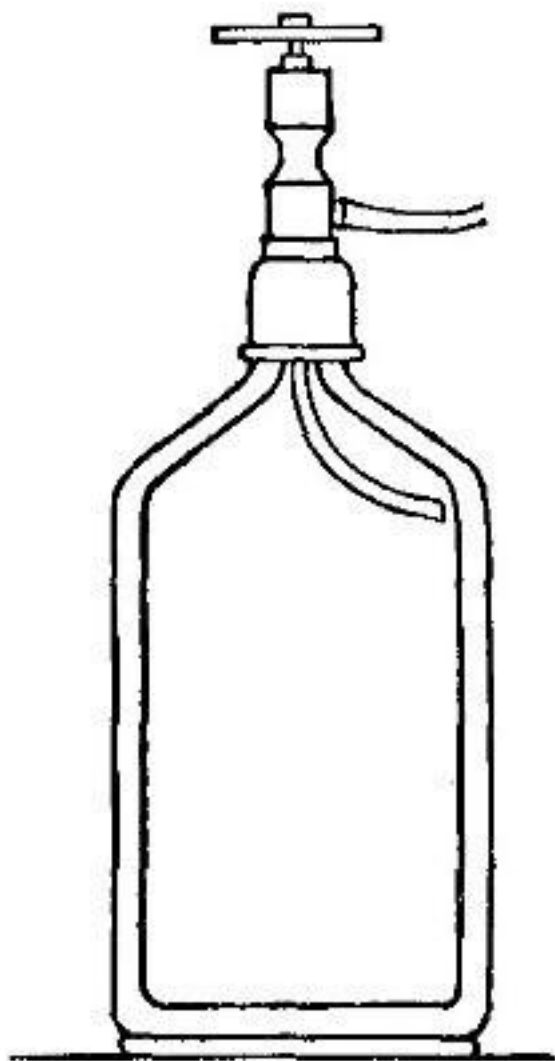
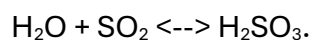


Рис. 42

Химические свойства. Диоксид серы имеет заметную тенденцию соединяться с другими веществами и, следовательно, является химически активным веществом. Он соединяется с газообразным кислородом, но не очень легко. Однако он может отнимать кислород у некоторых других веществ и поэтому является хорошим восстановителем. Его наиболее заметным химическим свойством является способность соединяться с водой с образованием сернистой кислоты (H_2SO_3).

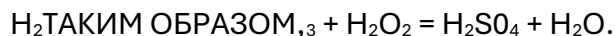
Сернистая кислота (H_2SO_3). Когда диоксид серы растворяется в воде, он химически соединяется с ней с образованием сернистой кислоты, нестабильного вещества, имеющего формулу H_2SO_3 . Эту кислоту невозможно приготовить в чистом виде, поскольку она очень легко распадается на воду и диоксид серы. Следовательно, реакция обратима и выражается уравнением



Растворы кислоты в воде обладают рядом интересных свойств.

1. *Свойства кислоты.* Раствор обладает всеми свойствами, типичными для кислоты. При нейтрализации основаниями сернистая кислота образует ряд солей, называемых *сульфитами*.

2. *Восстанавливающие свойства.* Растворы сернистой кислоты действуют как хорошие восстановители. Это связано с тем, что сернистая кислота обладает способностью поглощать кислород из воздуха или из веществ, богатых кислородом, и в результате этой реакции превращается в серную кислоту:



3. *Отбеливающие свойства.* Сернистая кислота обладает сильными отбеливающими свойствами, воздействуя на многие окрашенные вещества таким образом, что разрушает их цвет. Именно по этой причине его используют для отбеливания бумаги, изделий из соломы и даже таких пищевых продуктов, как консервированная кукуруза.

4. *Антисептические свойства.* Сернистая кислота обладает выраженными антисептическими свойствами и поэтому останавливает брожение. Поэтому ее используют в качестве консерванта.

Соли сернистой кислоты, —сульфиты. Сульфиты, подобно сернистой кислоте, обладают способностью очень легко поглощать кислород и являются хорошими восстановителями. Из-за этой тенденции промышленные сульфиты часто загрязнены сульфатами. Большое количество сульфита натрия используется в отбеливающей промышленности и в качестве реагента для размягчения бумажной массы.

Триоксид серы (SO_3). Когда диоксид серы и кислород нагреваются вместе при довольно высокой температуре, образуется небольшое количество триоксида серы (SO_3), но реакция протекает медленно и неполно. Однако, если нагревание происходит в присутствии очень мелкой платиновой пыли, реакция протекает быстро и почти завершена.

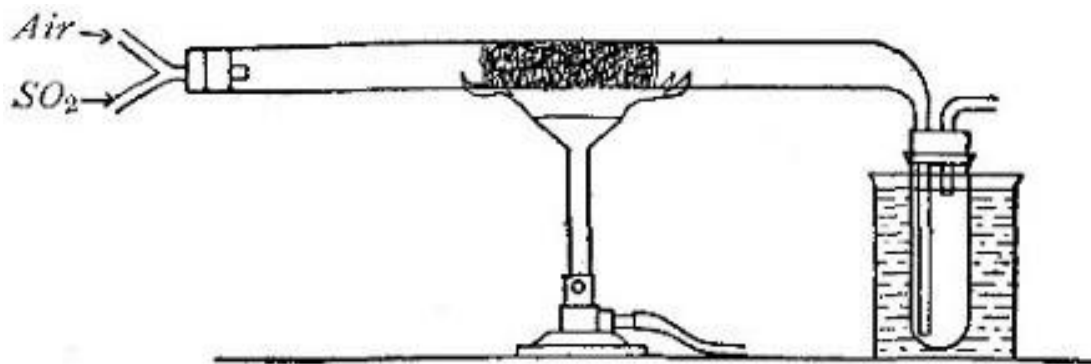
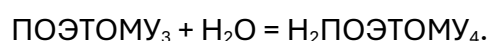


Рис. 43

Экспериментальное получение трехокси серы. Эксперимент может быть проведен с использованием устройства, показанного на рис. 43, при этом мелкодисперсная платина закрепляется путем увлажнения асбестового волокна раствором хлорида платины и

поджигания его в пламени. Волокно, покрытое мелкодисперсной платиной, помещается в трубку из твердого стекла, которая затем нагревается горелкой примерно до 350 °, при этом в трубку пропускаются диоксид серы и воздух. Соединение происходит сразу, и сильно дымящийся трехокись серы выходит из форсунки на конце трубки и может конденсироваться, окружая приемную трубку замораживающей смесью.

Свойства трехокси серы. Трехокись серы представляет собой бесцветную жидкость, которая затвердевает примерно при 15° и кипит при 46°. Небольшое количество влаги приводит к его затвердеванию в виде массы шелковистых белых кристаллов, по внешнему виду чем-то напоминающих асбестовое волокно. При контакте с воздухом он сильно испаряется, а при попадании в воду растворяется с шипением и выделением большого количества тепла. Продуктом этой реакции является серная кислота, так что трехокись серы является ангидридом этой кислоты:



Катализ. Было обнаружено, что на многие химические реакции, такие как соединение диоксида серы с кислородом, большое влияние оказывает присутствие веществ, которые сами по себе, по-видимому, не принимают участия в реакции и остаются, по-видимому, неизменными после ее прекращения. При обычных обстоятельствах эти реакции протекают очень медленно, но значительно ускоряются из-за присутствия постороннего вещества. Говорят, что вещества, которые ускоряют таким образом очень медленные реакции, действуют как каталитические агенты или *катализаторы*, и это действие называется *катализом*. Как именно осуществляется это действие, не совсем понятно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Катализатор - это вещество, которое изменяет скорость реакции, но не изменяет ее продукты.*

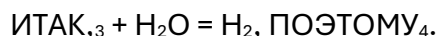
Примеры катализа. У нас уже было несколько примеров такого действия. Кислород и водород соединяются друг с другом при обычных температурах в присутствии порошка платины, в то время как при отсутствии катализатора они не соединяются в заметных количествах до тех пор, пока не будет достигнута довольно высокая температура. Хлорат калия при нагревании с диоксидом марганца отдает кислород при гораздо более низкой температуре, чем при нагревании в одиночку. Диоксид водорода очень быстро разлагается, когда порошкообразный диоксид марганца просеивают в его концентрированный раствор.

С другой стороны, катализатор иногда замедляет химическое действие. Например, раствор диоксида водорода разлагается медленнее, когда он содержит немного фосфорной кислоты, чем когда он идеально чистый. По этой причине коммерческий диоксид водорода всегда содержит фосфорную кислоту.

Многие реакции вызываются каталитическим действием незначительных количеств воды. Например, фосфор не будет сгорать в кислороде при полном отсутствии влаги. Соляная кислота не соединится с аммиаком, если реагенты будут абсолютно сухими. Вероятно, что многим химическим превращениям в физиологических процессах, таким как пищеварение, способствуют определенные вещества, действующие как катализаторы. Поэтому принцип катализа очень важен.

Серная кислота (*купоросное масло*) (H_2SO_4). Серная кислота является одним из самых важных из всех производимых химических веществ. Это не только один из наиболее распространенных реагентов в лаборатории, но и огромные количества его используются во многих отраслях промышленности, особенно при переработке нефти, производстве нитроглицерина, карбоната натрия и удобрений.

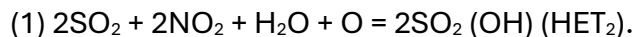
Производство серной кислоты. 1. Контактный процесс. Реакции, происходящие в этом процессе, представлены следующими уравнениями:



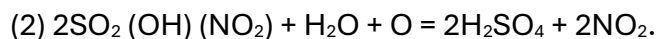
Для быстрого проведения первой из этих реакций используется катализатор, и процесс осуществляется следующим образом: большие железные трубки заполняются каким-либо пористым материалом, таким как сульфаты кальция и магния, который содержит рассеянное по нему подходящее каталитическое вещество. Наиболее часто используемыми катализаторами являются порошок платины, оксид ванадия и оксид железа. Очищенный диоксид серы и воздух пропускаются через трубки, которые поддерживаются при температуре около 350° . Образуется триоксид серы, которая при выходе из трубки поглощается водой или разбавленной серной кислотой. Процесс продолжается до тех пор, пока вся вода в абсорбирующем сосуде не будет превращена в серную кислоту, в результате чего получается очень концентрированная кислота. Избыток триоксида может растворяться в сильной серной кислоте, образуя то, что известно как *дымящаяся серная кислота*.

2. Камерный процесс. Метод производства, применявшийся исключительно до недавних лет и все еще находящийся в очень широком использовании, намного сложнее. Реакции довольно сложные, но превращение воды, диоксида серы и кислорода в серную кислоту осуществляется за счет каталитического действия оксидов азота. Реакции протекают в больших, облицованных свинцом камерах, в которые в подходящих пропорциях вводятся оксиды азота, диоксид серы, водяной пар и воздух.

Реакции камерного процесса. В самом общем виде различные реакции, происходящие в свинцовых камерах, могут быть выражены двумя уравнениями. В первой реакции диоксид серы, пероксид азота, водяной пар и кислород объединяются, как показано в уравнении



Продукт, образующийся в результате этой реакции, называется нитросульфокислотой или "камерными кристаллами". На самом деле он отделяется на стенках камер, когда процесс не работает должным образом. При нормальных условиях он разлагается так же быстро, как образуется под действием избытка пара, как показано в уравнении



Диоксид азота, образовавшийся в результате этой реакции, теперь может вступать в соединение с новым количеством диоксида серы, водяного пара и кислорода, и серия реакций

продолжается бесконечно. Происходит много других реакций, но эти две иллюстрируют принцип процесса.

Связь между серной кислотой и нитросернистой кислотой можно увидеть, сравнив их структурные формулы:



Последнее можно рассматривать как производное от первого путем замены нитрогруппы (NO_2) на гидроксильную группу (OH).

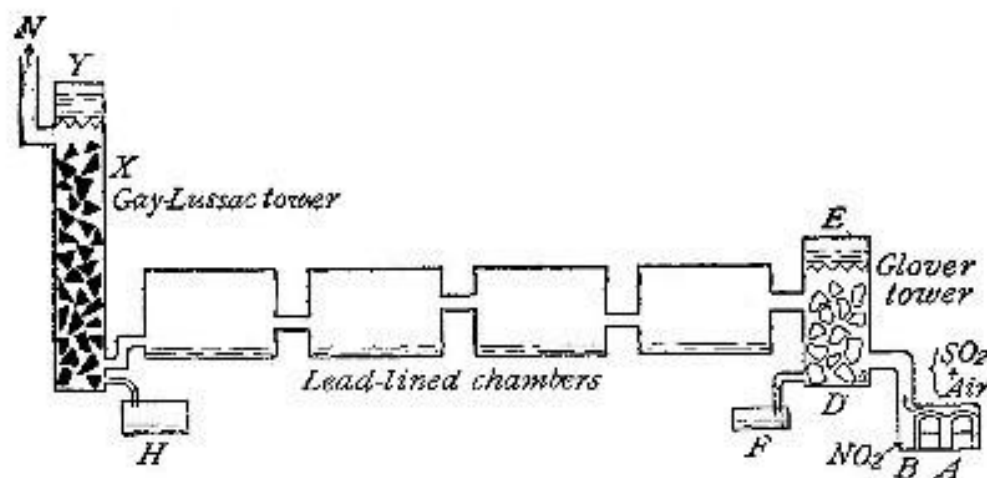


Рис. 44.

Установка по производству серной кислоты. На рис. 44 показаны более простые части установки, используемые при производстве серной кислоты камерным способом. Серу или какой-либо сульфид, например FeS_2 , сжигают в печи A. Образующийся диоксид серы вместе с воздухом и небольшим количеством перекиси азота направляются в большие камеры, вместимость каждой из которых составляет около 75 000 кубических футов. В эти камеры в разных точках также подается пар. Эти соединения вступают в реакцию с образованием серной кислоты в соответствии с приведенными выше уравнениями. Азот, оставшийся после удаления кислорода из поступающего воздуха, выходит через башню Гей-Люссака X. Чтобы предотвратить утечку окислов азота, регенерированных в ходе реакции, колонну заполняют комками кокса, по которым стекает концентрированная серная кислота, поступающая из Y. Перекись азота растворяется в кислоте, и полученный раствор собирается в течение часа. Это закачивается в E, где смешивается с разбавленной кислотой и пропускается через камеру D (Перчаточная башня), которая заполнена некоторым количеством кислотостойкой породы. Здесь перекись азота удаляется из раствора под действием горячих газов, поступающих из A, и вместе с ними снова поступает в первую камеру. Кислота, из которой выделяется перекись азота, накапливается в F. Теоретически, небольшого количества перекиси азота было бы

достаточно для приготовления неограниченного количества серной кислоты; практически часть ее вытекает, и ее заменяют небольшими количествами, допускаемыми вВ.

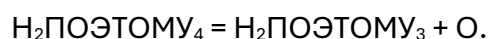
Образующаяся таким образом серная кислота вместе с избытком конденсированного пара собирается на полу камер в виде жидкости, содержащей от 62% до 70% серной кислоты. Продукт называется *камерная кислота* и является довольно нечистым; но для многих целей, таких как производство удобрений, он не нуждается в дальнейшей обработке. Его можно сконцентрировать, прокипятив в сосудах из железа или платины, которые противостоят действию кислоты, при этом почти вся вода выкипает. Чистую концентрированную кислоту лучше всего получать контактным способом, в то время как камерный способ получения разбавленной нечистой кислоты обходится дешевле.

Физические свойства. Серная кислота представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, почти в два раза тяжелее воды. Обычная концентрированная кислота содержит около 2% воды, имеет плотность 1,84 и кипит при температуре 338°. Иногда его называют *купоросным маслом*, поскольку раньше его получали путем дистилляции вещества, называемого *зеленым купоросом*.

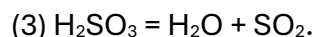
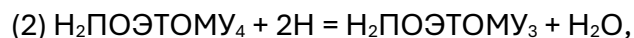
Химические свойства. Серная кислота обладает химическими свойствами, которые делают ее одним из важнейших химических веществ.

1. *Действует как кислота.* В разбавленном растворе серная кислота действует как любая другая кислота, образуя соли с оксидами и гидроксидами.

2. *Действие в качестве окислителя.* Серная кислота содержит большой процент кислорода и, как и азотная кислота, является очень хорошим окислителем. Когда концентрированную кислоту нагревают с серой, углеродом и многими другими веществами, происходит окисление, при этом серная кислота разлагается в соответствии с уравнением



3. *Воздействие на металлы.* В разбавленном растворе серная кислота воздействует на многие металлы, такие как цинк, образуя сульфат и выделяя водород. При использовании концентрированной кислоты высвобожденный водород окисляется новой порцией кислоты с выделением диоксида серы. Реакции с медью выражаются уравнениями



Путем объединения этих уравнений получается следующее:



4. *Действие на соли.* Мы неоднократно видели, что кислота с высокой температурой кипения, нагретая с солью какой-либо кислоты с более низкой температурой кипения, вытеснит низкокипящую кислоту. Температура кипения серной кислоты (338 °) выше, чем у почти любой обычной кислоты; следовательно, она широко используется при приготовлении других кислот.

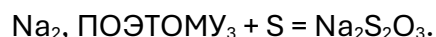
5. *Воздействие на воду.* Концентрированная серная кислота обладает очень большим сродством к воде и поэтому является эффективным обезвоживающим средством. Газы, которые не оказывают химического действия на серную кислоту, могут быть освобождены от водяного пара путем барботажа через сильную кислоту. Когда кислоту разбавляют водой, выделяется много тепла, и необходимо следить за тем, чтобы жидкость тщательно перемешивалась во время перемешивания, и выливать кислоту в воду — никогда наоборот.

Серная кислота может не только поглощать воду, но и часто извлекать элементы водород и кислород из содержащего их соединения, разлагая соединение и соединяясь с образовавшейся таким образом водой. По этой причине большинство органических веществ, таких как сахар, древесина, хлопок и шерстяные волокна, и даже мясо, все из которых содержат много кислорода и водорода в дополнение к углероду, обугливаются или сгорают под действием концентрированной кислоты.

Соли серной кислоты,—сульфаты. Сульфаты образуют очень важный класс солей, и многие из них находят коммерческое применение. Примерами могут служить медь (железный купорос), синий купорос (медный купорос) и английская соль (сульфат магния). Многие сульфаты являются важными минералами, среди которых выделяются гипс (сульфат кальция) и бариты (сульфат бария).

Тиосульфатная кислота ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$); Тиосульфаты. Известно много других кислот, содержащих кислород, но ни одна из них не имеет большого значения. Большинство из них невозможно получить в чистом виде, и они известны только благодаря своим солям. Наиболее важной из них является тиосульфоновая кислота.

При кипячении сульфита натрия с серой два вещества соединяются, образуя соль, состав которой представлен формулой $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



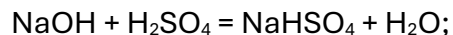
Вещество называется тиосульфатом натрия и представляет собой соль легко разлагающейся кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, называемой тиосульфоновой кислотой. Эта реакция очень похожа на действие кислорода на сульфиты:



Чаще эту соль называют гипосульфитом натрия, или просто "гипо". Это твердое вещество белого цвета, которое широко используется в фотографии, в отбеливающей промышленности и в качестве дезинфицирующего средства.

Одноосновные и двухосновные кислоты. Такие кислоты, как соляная и азотная, которые имеют только один замещаемый атом водорода в молекуле или, другими словами, выделяют в растворе один ион водорода, называются одноосновными кислотами. Кислоты, выделяющие в растворе два иона водорода, называются двухосновными кислотами. Аналогично, у нас могут быть трехосновные и четырехосновные кислоты. Три сернистые кислоты являются

двухосновными кислотами. Следовательно, каждый из них может образовывать как обычные, так и кислотные соли. Кислотные соли могут быть получены двумя способами: в кислоту можно добавить только половину основания, достаточного для ее нейтрализации,—

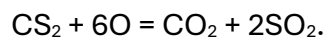


или обычная соль может быть обработана свободной кислотой,—



Кислотные сульфиты и сульфиды могут быть получены теми же способами.

Сероуглерод (CS_2). Когда пары серы пропускают над сильно нагретым углеродом, два элемента соединяются, образуя сероуглерод (CS_2), точно так же, как кислород и углерод соединяются, образуя углекислый газ (CO_2). Вещество представляет собой тяжелую бесцветную жидкость, обладающую в чистом виде приятным эфирным запахом. При выдерживании в течение некоторого времени, особенно под воздействием солнечных лучей, он подвергается легкому разложению и приобретает крайне неприятный прогорклый запах. Он обладает свойством растворять многие вещества, такие как камеди, смолы и воски, которые не растворимы в большинстве жидкостей, и он широко используется в качестве растворителя для таких веществ. Он также используется в качестве инсектицида. Он кипит при низкой температуре (46°), и его пары очень легко воспламеняются, сгорая в воздухе с образованием углекислого газа и диоксида серы, согласно уравнению



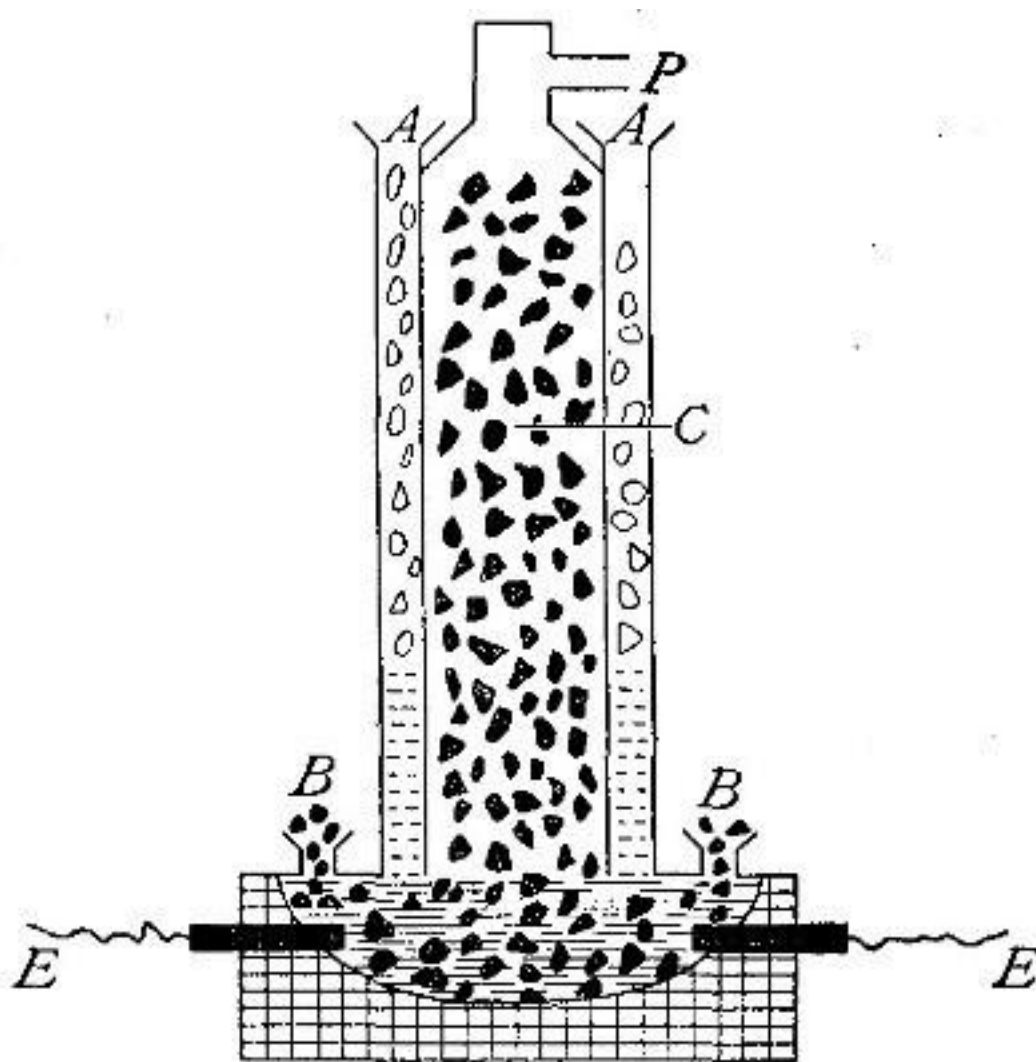


Рис. 45

Промышленное получение сероуглерода. При получении сероуглерода используется электрическая печь, подобная представленной на рис. 45. Печь заполнена углеродом C , и он подается через бункеры B , так же быстро, как расходуется тот углерод, который присутствует в поде печи. Сера вводится в A , а на нижних концах трубок она расплавляется под действием тепла печи и поступает в горн в виде жидкости. Электрический ток пропускается через углерод и расплавленную серу с электродов E , нагревая шихту. Пары сероуглерода проходят через печь и выходят при D , откуда они поступают в соответствующее конденсационное устройство.

Сравнение серы и кислорода. Сравнение формул и химических свойств соответствующих соединений кислорода и серы выявляет множество поразительных сходств. Было замечено, что поведение сероводородной кислоты и воды по отношению ко многим веществам очень похоже; оксиды и сульфиды металлов имеют аналогичные формулы и претерпевают множество параллельных реакций. Диоксид углерода и дисульфид получают аналогичными способами и претерпевают множество аналогичных реакций. Таким образом, ясно, что эти два элемента гораздо более тесно связаны друг с другом, чем с любым другим из изученных до сих пор элементов.

Селен и теллур. Эти два очень редких элемента все еще более тесно связаны с серой, чем кислород. Они встречаются в сравнительно небольших количествах и обычно обнаруживаются связанными с серой и сульфидами либо в виде свободных элементов, либо чаще в сочетании с металлами. Они образуют соединения с водородом формул H_2Se и H_2Te ; эти тела представляют собой газы со свойствами, очень похожими на свойства H_2S . Они также образуют оксиды и кислородные кислоты, которые напоминают соответствующие соединения серы. Элементы даже имеют аллотропные формы, очень близкие к формам серы. Теллур иногда встречается в сочетании с золотом и медью, что вызывает некоторые трудности при рафинировании этих металлов. Элементы имеют очень мало практических применений.

Кристаллография. Чтобы понять разницу между двумя видами кристаллов серы, необходимо кое-что знать о кристаллах в целом и формах, которые они могут принимать. Изучение большого количества кристаллов показало, что, хотя они могут сильно отличаться по геометрической форме, все они могут рассматриваться как модификации нескольких простых планов. Лучший способ понять отношение одного кристалла к другому - это рассматривать каждый кристалл как имеющий свои грани и углы, расположенные определенным образом вокруг определенных воображаемых линий, проведенных через кристалл. Эти линии называются осями и имеют почти такое же отношение к кристаллу, как ось и параллели широты и долготы к земле и ее географическому изучению. Все кристаллы можно отнести к одной из шести простых схем или систем, оси которых показаны на следующих рисунках.

Названия и характеристики этих систем следующие:

1. Изометрическая или правильная система (рис. 46). Три равные оси, все под прямым углом.

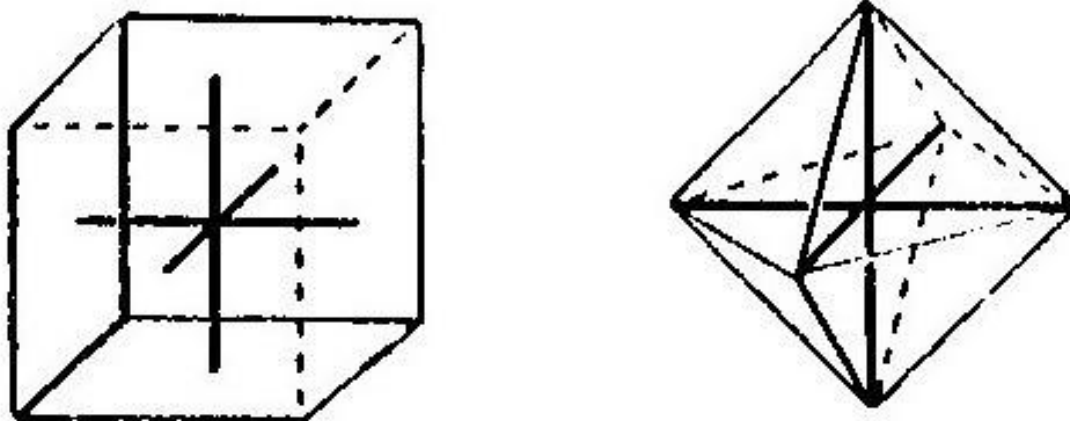


Рис. 46

2. Тетрагональная система (рис. 47). Две равные оси и одна разной длины, все под прямым углом друг к другу.

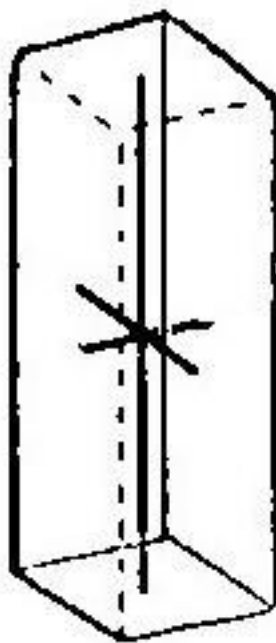
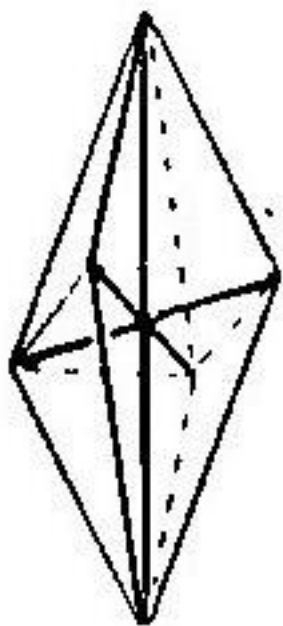


Рис. 47

3. Орторомбическая система (рис. 48). Три неравные оси, все под прямым углом друг к другу.

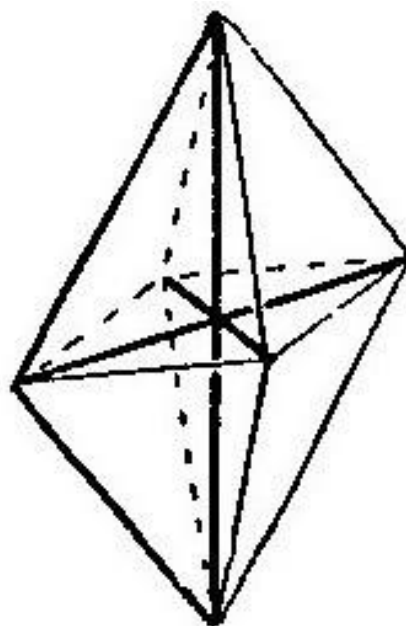
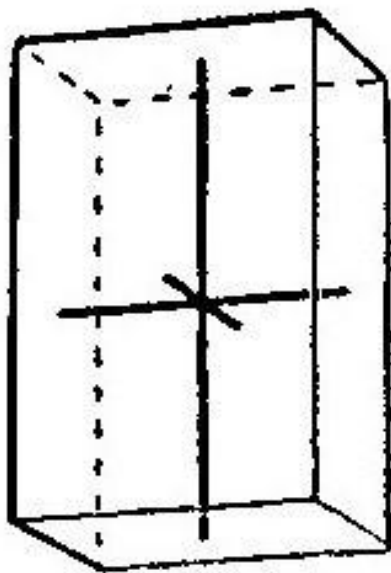


Рис. 48

4. Моноклинная система (рис. 49). Две оси расположены под прямым углом, а третья - под прямым углом к одной из них, но наклонена к другой.

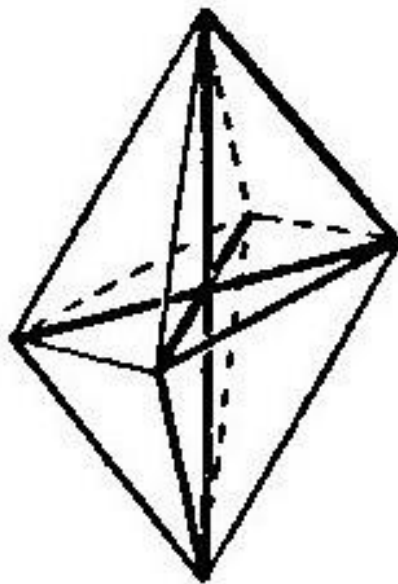
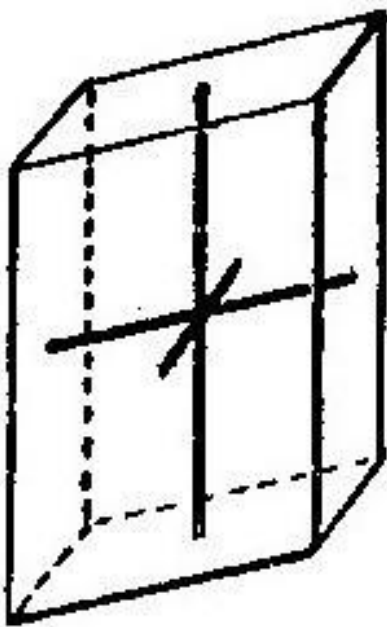


Рис. 49

5. Триклинная система (рис. 50). Три оси, все наклонены друг к другу.

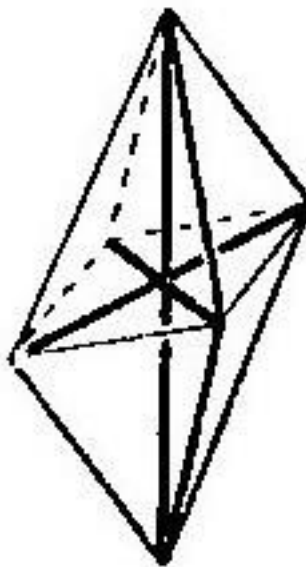
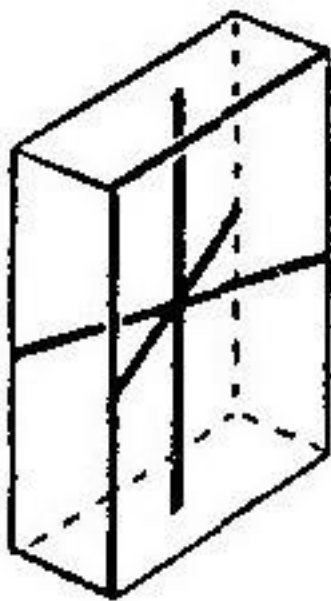


Рис. 50

6. Шестиугольная система (рис. 51). Три равные оси в одной плоскости пересекаются под углами 60° , а четвертая - под прямым углом ко всем этим осям.

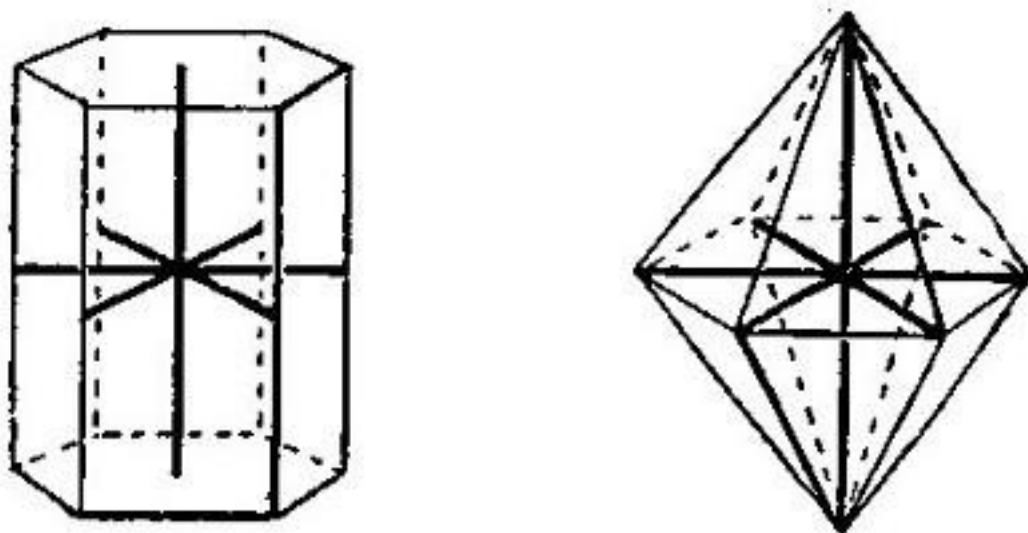


Рис. 51

Можно представить, что грани и углы каждого кристалла расположены определенным образом вокруг одной из этих систем осей. Куб, например, отнесен к плану 1, ось которого заканчивается в центре каждой грани; в то время как в правильном восьмиграннике ось заканчивается в каждом телесном угле. Эти формы показаны на рис. 46. Будет видно, что обе эти фигуры принадлежат к одной и той же системе, хотя они очень различаются по внешнему виду. Таким же образом многие геометрические формы могут быть получены из каждой из систем, и светлые линии вокруг осей на чертежах показывают две простейшие формы каждой из систем.

В общем случае данное вещество всегда кристаллизуется в одной и той же системе, и две соответствующие грани каждого его кристалла всегда составляют один и тот же угол друг с другом. Несколько веществ, примером которых является сера, кристаллизуются в двух разных системах, и кристаллы различаются по таким физическим свойствам, как температура плавления и плотность. Говорят, что такие вещества являются *диморфными*.

УПРАЖНЕНИЯ

1. (а) Будет ли выделяться одинаковое количество тепла при сгорании 1 г каждой из аллотропных модификаций серы? (б) Будет ли в каждом случае образовываться одинаковое количество диоксида серы?
2. Является ли уравнение для получения сероводородной кислоты обратимым? Завершается ли реакция сама по себе при обычном проведении?
3. Предположим, что сероводородная кислота была бы жидкостью, нужно ли было бы изменять метод получения?
4. Можно ли использовать серную кислоту для сушки сероводородной кислоты? Объясните причину ответа.
5. Вступает ли сухая сероводородная кислота в реакцию с лакмусовой бумажкой? Укажите причину ответа.
6. Сколько граммов сульфида железа необходимо для приготовления 100 л. сероводородной кислоты при лабораторных условиях 17°C и давлении 740 мм?

7. Предположим, что выделился водород из 1 л сероводородной кислоты; какой объем он занимал бы, если бы газы измерялись при тех же условиях?
8. Напишите уравнения, представляющие реакцию между сероводородной кислотой и гидроксидом натрия и гидроксидом аммония соответственно.
9. Покажите, что получение диоксида серы из сульфита в принципе аналогично получению сероводорода.
10. (a) Вступает ли сухой диоксид серы в реакцию с лакмусовой бумагой? (b) Как можно показать, что раствор диоксида серы в воде действует подобно кислоте?
11. (a) Рассчитайте процентный состав сернистого ангидрида и сернокислотного ангидрида. (b) Покажите, как эти два вещества согласуются с законом множественной пропорции.
12. Сколько фунтов серы потребуется для приготовления 100 фунтов 98%-ной серной кислоты?
13. Какой вес диоксида серы необходим для приготовления 1 кг. сульфита натрия?
14. Какой вес кристаллов медного купороса можно получить, растворив 1 кг. меди в серной кислоте и кристаллизовав продукт из воды?
15. Напишите названия и формулы оксидов и кислородных кислот селена и теллура.
16. Какова функция электрического тока при промышленном получении сероуглерода?
17. Если бы башня Гей-Люссака была исключена из состава завода по производству серной кислоты, какое влияние это оказало бы на стоимость производства серной кислоты?
-

ГЛАВА XV

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

В настоящее время ряд этих элементов изучен довольно внимательно. Первые три из них, кислород, водород и азот, хотя и имеют некоторые общие физические свойства друг с другом, почти не имеют сходства в том, что касается их химического поведения. С другой стороны, кислород и сера, хотя и совершенно разные физически, имеют много общего в своих химических свойствах.

В настоящее время известно около восьмидесяти элементов. Если бы все они обладали такими же разнообразными свойствами, как кислород, водород и азот, изучение химии явно было бы очень трудным делом. Если, однако, элементы можно будет классифицировать по группам, члены которых обладают очень схожими свойствами, исследование будет очень сильно упрощено.

Более ранняя классификация элементов. Даже в ранний период предпринимались попытки обнаружить какой-либо естественный принцип, в соответствии с которым элементы могли быть классифицированы. Здесь можно упомянуть две из этих классификаций.

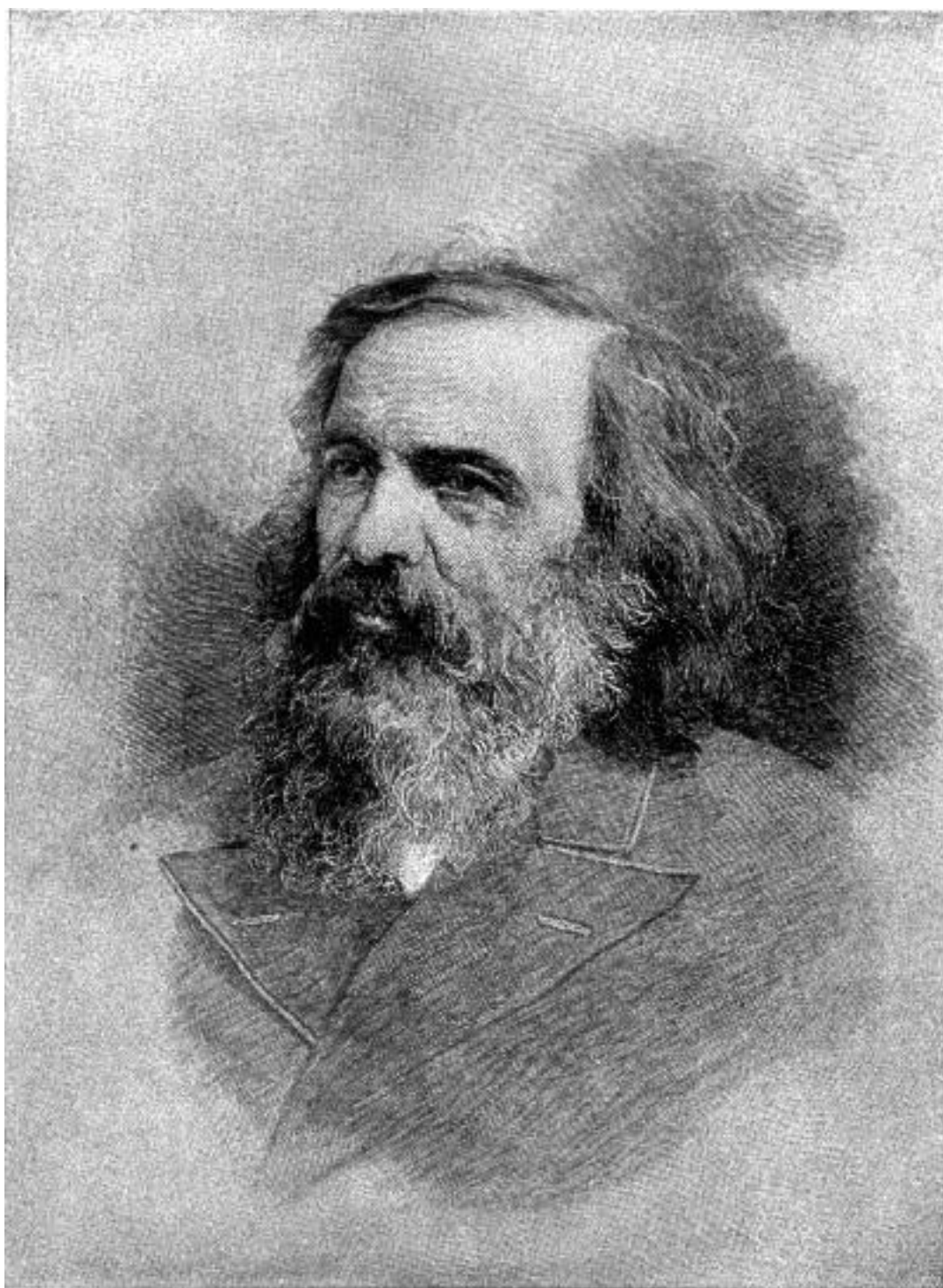
1. *Классификация на металлы и неметаллы.* Классификация на металлы и неметаллы наиболее естественным образом напрашивалась сама собой. Эта группировка была основана в основном на физических свойствах: металлы были тяжелыми, блестящими, ковкими и хорошими проводниками тепла и электричества. Элементы, обладающие этими свойствами, обычно являются основообразующими по своему характеру, и способность образовывать основания стала рассматриваться как характерное свойство металлов. Неметаллы обладали физическими свойствами, обратными свойствам металлов, и были кислотообразующими по своему характеру.

Эта классификация мало что дала, и она была очень несовершенной. Некоторые металлы, такие как калий, очень легкие; некоторые неметаллы, такие как йод, обладают высоким блеском; некоторые элементы могут образовывать либо кислоту, либо основание.

2. *Классификация по семействам триад.* В 1825 году Деберейнер заметил, что существует интересная зависимость между атомными весами химически сходных элементов. Чтобы проиллюстрировать это, литий, натрий и калий очень похожи друг на друга, а атомный вес натрия почти точно равен среднему арифметическому между атомными весами двух других: $(7.03 + 39.15)/2 = 23.09$. По многим химическим и физическим свойствам натрий находится на полпути между двумя другими.

Было обнаружено несколько семейств триад, но среди восьмидесяти элементов, атомный вес которых колеблется от 1 до 240, такие совпадения могут быть простой случайностью. Более того, многие элементы, по-видимому, не принадлежали к таким семействам.

Периодическое деление. В 1869 году русский химик Менделеев разработал схему расположения элементов, основанную на их атомных весах, которая оказалась очень полезной при сравнительном изучении элементов. Несколькими месяцами позже немец Лотар Мейер независимо предложил те же идеи. Эта схема выявила большое обобщение, известное теперь как *периодический закон*. Точное изложение закона будет дано после того, как будет описан метод расположения элементов.



ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ

МЕНДЕЛЕЕВ (русский) (1834-1907)

Автор периодического закона; провел множество исследований физических постоянных элементов и соединений; написал важную книгу под названием "Принципы химии"; профессор университета и государственный чиновник

Расположение периодической таблицы Менделеева. Схема, предложенная Менделеевым, несколько измененная в результате более поздних исследований, выглядит следующим образом: начиная с лития, атомный вес которого равен 7, элементы располагаются в горизонтальный ряд в порядке их атомных весов, таким образом:

Li (7.03), Be (9.1), B (11), C (12), N (14.04), O (16), F (19).

Все эти семь элементов заметно отличаются друг от друга. Восьмой элемент, натрий, очень похож на литий. Он помещен сразу после лития, и за ним следует новый ряд:

Na (23.05), Mg (24.36), Al (27.1), Si (28.4), P (31), S (32.06), Cl (35.45).

Когда достигнут пятнадцатый элемент, калий, он помещается под натрием, на который он очень похож, и служит началом третьего ряда:

K (39.15), Ca (40.1), Sc (44.1,) Ti (48.1), V (51.2), Cr (52.1), Mn(55).

Существует не только сильное сходство между литием, натрием и калием, которые были помещены в вертикальный ряд из-за этого сходства, но и элементы в других вертикальных рядах демонстрируют во многом такое же сходство между собой и, очевидно, образуют небольшие естественные группы.

Три элемента, следующие за марганцем, а именно железо, никель и кобальт, имеют близкие атомные массы и очень похожи химически. Они не очень похожи ни на один из рассмотренных до сих пор элементов и, соответственно, помещены в отдельную группу после марганца. Новый ряд начинается с меди, которая чем-то напоминает элементы первого вертикального столбца. За пятой и седьмой строками следуют группы из трех тесно связанных элементов, так что завершенная композиция имеет вид, представленный в таблице на странице 168.

THE PERIODIC ARRANGEMENT OF THE ELEMENTS

Periods	GROUP 0		GROUP I		GROUP II		GROUP III		GROUP IV		GROUP V		GROUP VI		GROUP VII		GROUP VIII
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
1	H = 1.008		Li = 7.03		Be = 9.1		B = 11		C = 12		N = 14.04		O = 16		F = 19		
2	He = 4																
3	Ne = 20		Na = 23.05		Mg = 24.36		Al = 27.1		Si = 28.4		P = 31		S = 32.06		Cl = 35.45		
4	A = 39.9		K = 39.15		Ca = 40.1		Sc = 44.1		Ti = 48.1		V = 51.2		Cr = 52.1		Mn = 55		Fe = 55.9 Ni = 58.7 Co = 59
5			Cu = 63.6		Zn = 65.4		Ga = 70		Ge = 72.5		As = 75		Se = 79.2		Br = 79.06		
6	Kr = 81.8		Rb = 85.5		Sr = 87.6		Y = 89		Zr = 90.6		Cb = 94		Mo = 96				Ru = 101.7 Rh = 103 Pd = 106.5
7			Ag = 107.93		Cd = 112.4		In = 115		Sn = 119		Sb = 120.2		Te = 127.6		I = 126.97		
8	X = 128		Cs = 132.9		Ba = 137.4		La = 138.9		Ce = Yb* 140.25-173		Ta = 183		W = 184				Os = 191 Ir = 193 Pt = 194.8
9			Au = 197.2		Hg = 200		Tl = 204.1		Pb = 206.9		Bi = 208.5						
10					Ra = 225				Th = 232.5		U = 238.5						
			R ₂ O RH		RO RH ₂		R ₂ O ₃ RH ₃		RO ₂ RH ₄		R ₂ O ₅ RH ₅		RO ₃ RH ₂		R ₂ O ₇ RH		RO ₄

* This includes a number of elements whose atomic weights lie between 140 and 173, but which have not been accurately studied, and so their proper arrangement is uncertain.

ПЕРИОДИЧЕСКОЕ

РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Место расположения атмосферных элементов. Когда был открыт аргон, сразу стало ясно, что в таблице нет места элементу с атомным весом примерно 40. Однако, когда были обнаружены другие неактивные элементы, стало очевидно, что они образуют группу, непосредственно предшествующую группе 1. Соответственно, они распределены таким образом в группу 0 (см. Таблицу на противоположной странице). Изучение этой таблицы выявляет некоторые весьма поразительные факты.

Свойства элементов зависят от атомного веса. Очевидно, что существует тесная связь между свойствами элемента и его атомным весом. Литий, находящийся в начале первой группы, является очень сильным основообразующим элементом с ярко выраженными металлическими свойствами. Бериллий, после лития, менее сильно образует основания, в то время как бор обладает некоторыми основообразующими и некоторыми кислотообразующими свойствами. У углерода исчезли все щелочеобразующие свойства, а кислотообразующие свойства более выражены, чем у бора. Они становятся еще более выраженными по мере прохождения через азот и кислород, пока, достигнув фтора, мы не получим один из сильнейших кислотообразующих элементов. Следовательно, свойства этих семи элементов регулярно изменяются в зависимости от их атомного веса, или, выражаясь математическим языком, являются их регулярными функциями.

Периодический закон. Свойства первых семи элементов изменяются *непрерывно* — то есть неуклонно — от щелочеобразующих к кислотообразующим свойствам. Если бы литий имел наименьший атомный вес из всех элементов, а фтор - наибольший, так что при переходе от одного к другому мы включили бы все элементы, мы могли бы сказать, что свойства элементов

являются непрерывными функциями их атомных весов. Но фтор - элемент с малым атомным весом, и следующий за ним натрий нарушает обычный порядок, поскольку в нем вновь проявляются всехарактерные свойства лития. Магний, следующий за натрием, имеет почти такое же отношение к бериллию, как натрий к литию, и свойства элементов во втором ряду сильно различаются, как и в первом ряду, пока не будет достигнут калий, когда начнется другое повторение. Следовательно, свойства элементов не изменяются непрерывно в зависимости от атомных весов, но через регулярные промежутки времени происходит повторение, или *период*. Это обобщение известно как *периодический закон*, и его можно сформулировать так: *свойства элементов являются периодическими функциями их атомных весов*.

Две семьи в группе. Хотя все элементы в данном вертикальном столбце имеют общее сходство друг с другом, было замечено, что элементы, относящиеся к периодам с четными номерами, очень поразительно похожи друг на друга. Они расположены в левой части групповых столбцов. Аналогичным образом, элементы, относящиеся к нечетным периодам, очень похожи и расположены в правой части групповых столбцов. Таким образом, кальций, стронций и барий очень похожи; то же самое относится к магнию, цинку и кадмию. Сходство между кальцием и магнием, или стронцием и цинком, гораздо менее заметно. Таким образом, этот метод организации делит каждую группу на два семейства, каждое из которых содержит четыре или пять членов, между которыми существует большое сходство.

Семейное сходство. Давайте теперь подробнее разберемся, в каких отношениях элементы семьи похожи друг на друга.

1. *Валентность.* Как правило, валентность элементов в семействе одинакова, и поэтому формулы их соединений схожи. Если мы знаем, что формула хлорида натрия равна NaCl , то почти наверняка формула хлорида калия будет KCl — не KCl_2 или KCl_3 . Общие формулы R_2O , RO и т.д., размещенные под столбцами, показывают формулы оксидов элементов в столбце при условии, что они образуют оксиды. Аналогичным образом формулы RH , RH_2 и т.д. показывают состав соединений, образующихся с водородом или хлором.

2. *Химические свойства.* Химические свойства членов семейства весьма схожи. Если один элемент является металлом, то обычно им являются и остальные; если один из них неметаллический, то таковы же и остальные. Семейства в первых двух столбцах состоят из металлов, в то время как элементы, обнаруженные в последних двух столбцах, образуют кислоты. Кроме того, существует определенная закономерность в свойствах элементов в каждом семействе. Если элемент, стоящий во главе семейства, является сильным кислотообразующим элементом, это свойство, вероятно, будет постепенно уменьшаться по мере перехода к членам семейства с более высокими атомными весами. Таким образом, фосфор сильно кислотообразующий, мышьяк в меньшей степени, сурьма еще в меньшей степени, в то время как висмут почти не обладает кислотообразующими свойствами. Мы встретимся со многими иллюстрациями этого факта.

3. *Физические свойства.* Точно так же физические свойства членов семьи в целом в чем-то схожи и демонстрируют регулярную градацию по мере того, как мы переходим от элемента к элементу в семье. Таким образом, плотности представителей семейства магния составляют

$\text{Mg} = 1,75$, $\text{Zn} = 7,00$, $\text{Cd} = 8,67$, $\text{Hg} = 13,6$.

Их точки плавления

Mg = 750°, Zn = 420°, Cd = 320°, Hg = -39,5°.

Значение периодического закона. Периодический закон доказал свою большую ценность в развитии химической науки.

1. *Это упрощает учебу.* Сразу видно, что такие закономерности очень сильно упрощают изучение химии. Тщательное изучение одного элемента семейства значительно облегчает изучение других членов семейства, поскольку многие свойства и химические реакции этих элементов схожи. Таким образом, после достаточно подробного изучения элемента серы нет необходимости столь пристально изучать селен и теллур, поскольку большинство их свойств можно предсказать по отношению, которое они поддерживают к сере.

2. *Он предсказывает новые элементы.* Когда периодический закон был впервые сформулирован, в таблице было несколько свободных мест, которые, очевидно, принадлежали неизвестным в то время элементам. Исходя из их положения в таблице, Менделеев с большой точностью предсказал свойства элементов, которые, как он был уверен, однажды будут открыты и заполнят эти места. Три из них, скандий, германий и галлий, были обнаружены в течение пятнадцати лет, и их свойства удивительным образом совпали с предсказаниями Менделеева. В таблице все еще есть несколько свободных мест, особенно среди более тяжелых элементов.

3. *Исправляет ошибки.* Физические константы многих элементов поначалу не соответствовали требованиям периодического закона, и дальнейшее изучение многих таких случаев показало, что были допущены ошибки. Таким образом, закон оказал большую услугу, указав на вероятную ошибку.

Несовершенство закона. Все еще остается немало особенностей, которые следует рассматривать как несовершенство закона. Наиболее бросающимся в глаза является тот факт, что элементу водород нет места в таблице. В некоторых группах элементы фигурируют в одном из семейств, в то время как все их свойства показывают, что они принадлежат к другому. Таким образом, натрий относится к литию, а не к меди; фтор относится к хлору, а не к марганцу. Есть два случая, когда элементы должны быть транспонированы, чтобы они вписались в соответствующую группу. Согласно их атомным весам, теллур должен следовать за йодом, а аргон - за калием. Их свойства в каждом случае показывают, что этот порядок должен быть обратным. В таблице полностью выделены некоторые элементы, которые во многих отношениях обладают близкими свойствами. Железо, хром и марганец относятся к разным группам, хотя во многих отношениях они схожи.

Следовательно, систему следует рассматривать лишь как частичное и несовершенное выражение некоего очень важного и фундаментального отношения между веществами, которые мы знаем как элементы, точная природа которого нам пока не совсем ясна.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Предположим, что был обнаружен элемент, который заполнил пробел в группе O, период 5; какими свойствами он, вероятно, обладал бы?

2. Предположим, что был обнаружен элемент, который заполнил пробел в группе VI, период 9, семейство B; какими свойствами он должен обладать?

3. Сера и кислород принадлежат к группе VI, хотя и относятся к разным семействам; в каких отношениях они похожи?

ГЛАВА XVI

СЕМЕЙСТВО ХЛОРОВ

	АТОМНЫЙ ВЕС	ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ	ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ	ЦВЕТ И СОСТОЯНИЕ
фтора (F)	19,00	-223°	-187°	Бледно-желтоватый газ.
Хлор (Cl)	35,45	-102°	-33,6°	Зеленовато-желтый газ.
Бром (Br)	79,96	-7°	59°	Красная жидкость.
Йод (I)	126,97	107°	175°	Пурпурно-черное твердое вещество.

Семья. Четыре элемента, названные в приведенной выше таблице, образуют ярко выраженное семейство элементов и очень ясно иллюстрируют то, каким образом члены семейства в периодической группе похожи друг на друга, а также характер различий, которые мы можем ожидать обнаружить между отдельными членами.

1. *Возникновение.* Эти элементы не встречаются в природе в свободном состоянии. Соединения последних трех элементов семейства широко встречаются в морской воде, и по этой причине к этому семейству иногда применяется название *галогены*, означающее "производители морской соли".

2. *Свойства.* Как будет видно из таблицы, температуры плавления и кипения элементов семейства увеличиваются с увеличением их атомного веса. Несколько схожая градация отмечается в их цвете и состоянии. Один атом каждого из элементов соединяется с одним атомом водорода, образуя кислоты, которые представляют собой газы, хорошо растворимые в воде. Сродство элементов к водороду находится в порядке, обратном их атомным весам: фтор обладает самым сильным сродством, а йод - самым слабым. Только хлор и йод образуют оксиды, причем оксиды первого элемента очень нестабильны. Элементы этой группы одновалентны по своим соединениям с водородом и металлами.

ФТОР

Возникновение. Элемент фтор встречается в природе в наибольшем количестве в виде минерального плавикового шпата (CaF_2), в виде криолита (Na_3AlF_6) и в составе сложного минерала апатита ($3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$).

Подготовка. До последних лет все попытки изолировать элемент приводили к неудаче. Методы, аналогичные тем, которые успешно используются при получении других элементов семейства, не могут быть использованы; поскольку, как только фтор высвобождается, он соединяется с материалами, из которых изготовлен аппарат, или с водородом в воде, который всегда присутствует. Получение фтора было окончательно завершено французским химиком Муассаном путем электролиза плавиковой кислоты. Абсолютно сухую плавиковую кислоту (HF) конденсировали до состояния жидкости и помещали в U-образную трубку, изготовленную из платины (или меди), которая была снабжена электродами и подающими трубками, как показано на рис. 52. Эта жидкость не является электролитом, но становится таковым, когда в ней растворяют фторид калия. При электролизе этого раствора на катоде выделялся водород, а на аноде - фтор.

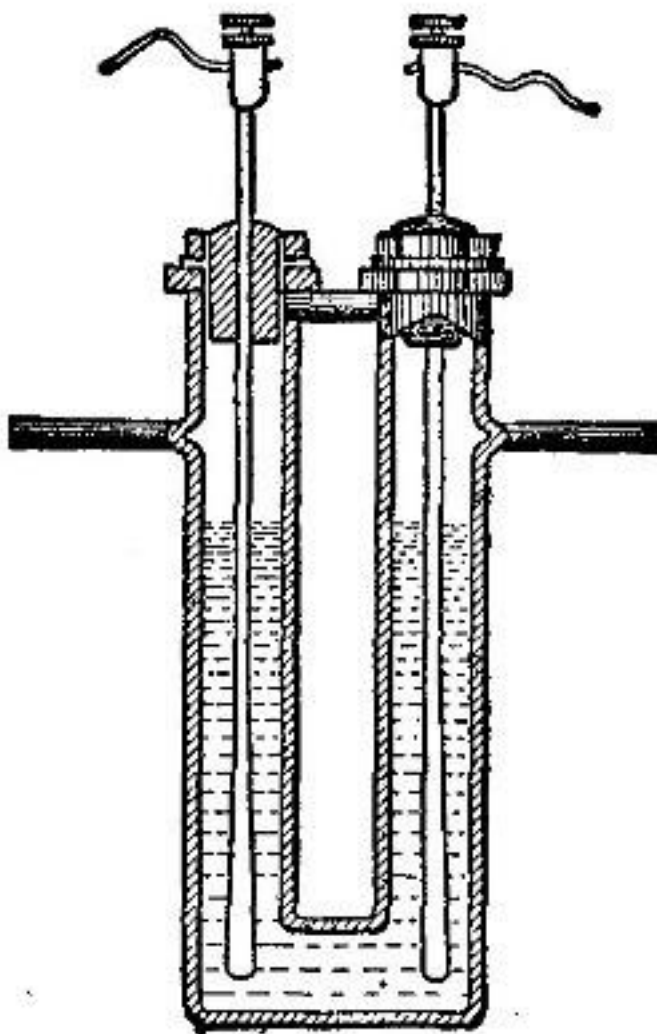


Рис. 52

Свойства. Фтор представляет собой газ слегка желтоватого цвета, который может конденсироваться до жидкости, кипящей при температуре -187° при атмосферном давлении.

Затвердевает при температуре -223° . Химически чрезвычайно активен, являясь наиболее активным из всех элементов при обычных температурах.

Он сочетается со всеми распространенными элементами, за исключением кислорода, очень часто с накаливанием и выделением большого количества тепла. Он обладает сильным сродством к водороду и способен выводить его из соединений с другими элементами. Из-за своей большой активности он чрезвычайно ядовит. Фтор не образует ни оксидов, ни кислородных кислот, и в этом отношении он отличается от других представителей семейства.

Плавиковая кислота (HF). Плавиковую кислоту легко получить из плавикового шпата под действием концентрированной серной кислоты. Уравнение имеет вид



По своим физическим свойствам он напоминает бинарные кислоты других элементов этого семейства, однако легче конденсируется до жидкого состояния. Безводная кислота кипит при температуре 19° и, следовательно, может быть приготовлена при обычном давлении. Он растворим в воде во всех пропорциях, и для продажи готовится концентрированный раствор — около 50%. Его пары чрезвычайно раздражают органы дыхания, и несколько химиков расстались с жизнью, случайно вдохнув их.



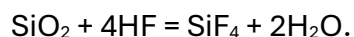
АНРИ МУАССАН

(француз) (1853-1907)

Известен своей работой с электропечью при высоких температурах; получил искусственные алмазы вместе со многими новыми бинарными соединениями, такими как карбиды, силициды, бориды и нитриды; выделил фтор и очень тщательно изучил его свойства и соединения

Химические свойства. Плавиковая кислота, как и другие сильные кислоты, легко воздействует на основания и оксиды металлов и образует соответствующие фториды. Он также растворяет определенные металлы, такие как серебро и медь. Он очень энергично воздействует на органические вещества, одна капля концентрированной кислоты вызывает на коже язву, которая очень болезненна и медленно заживает. Его наиболее характерным свойством

является его действие на диоксид кремния (SiO_2), с которым он образует воду и газообразный тетрафторид кремния (SiF_4), как показано в уравнении



Стекло состоит из определенных соединений кремния, на которые кислота также воздействует, так что его нельзя хранить в стеклянных бутылках. Его хранят в колбах из воска или гуттаперчи.

Травление. Эта реакция используется при нанесении рисунков травлением на стекло.

Стеклянный сосуд окрашен защитной краской, на которую кислота не будет воздействовать, при этом части, которые желательно сделать непрозрачными, остаются незащищенными. Затем сосуд окрашивают смесью плавикового шпата и серной кислоты, и через несколько минут сосуд моют начисто. Везде, где плавиковая кислота соприкасается со стеклом, она воздействует на него, разрушая его блеск и делая непрозрачным, так что открытый рисунок будет выгравирован на прозрачном стекле. Таким способом часто изготавливают шары из матового стекла.

Травление также можно произвести, покрыв стекло тонким слоем парафина, вырезав рисунок через воск, а затем подвергнув стекло воздействию паров кислоты.

Соли плавиковой кислоты,—фториды. Известен ряд фторидов, но только один из них, фторид кальция (CaF_2), имеет важное значение. Это хорошо известный минерал плавиковый шпат.

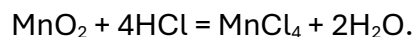
ХЛОР

Исторический. Изучая действие соляной кислоты на минерал пиролюзит, в 1774 году Шееле получил желтоватое газообразное вещество, которому он дал название в соответствии с распространенной в то время теорией флогистона. Позже предполагалось, что это соединение, содержащее кислород. Однако в 1810 году английский химик сэр Хамфри Дэви доказал, что это элемент, и назвал его хлором.

Возникновение. Хлор не встречается в природе в свободном виде, но его соединения широко распространены. По большей части это происходит в сочетании с металлами в форме хлоридов, наиболее распространенными из которых являются хлориды натрия, калия и магния. Почти вся соленая вода содержит эти вещества, особенно хлорид натрия, и очень большие слои соли, состоящие из хлоридов, встречаются во многих частях мира.

Приготовление. Можно упомянуть два основных метода получения хлора, а именно лабораторный метод и электролитический метод.

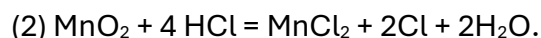
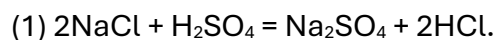
1. *Лабораторный метод.* В лабораторных условиях хлор получают путем нагревания минерала пиролюзита (диоксид марганца, MnO_2) с концентрированной соляной кислотой. Первая реакция, которая, по-видимому, аналогична действию кислот на оксиды в целом, выражается в уравнении



Однако полученное таким образом соединение марганца очень нестабильно и распадается в соответствии с уравнением



Вместо использования соляной кислоты при получении хлора с таким же успехом можно использовать смесь хлорида натрия и серной кислоты, поскольку они вступают в реакцию с образованием соляной кислоты. Затем изменения будут выражены следующими уравнениями:



Объединяя эти уравнения, получаем следующее уравнение, выражающее полную реакцию:



Поскольку соляная кислота, выделяющаяся в третьем уравнении, может свободно воздействовать на диоксид марганца, будет видно, что весь хлор, первоначально присутствующий в хлориде натрия, высвобождается.

Диоксид марганца и соляную кислоту соединяют в колбе, как показано на рис. 53, и подвергают слабому нагреванию. Скорость выделения газа регулируется количеством подаваемого тепла, а сбор газа осуществляется за счет вытеснения воздуха. Как показывают уравнения, выделяется только половина хлора, присутствующего в соляной кислоте.

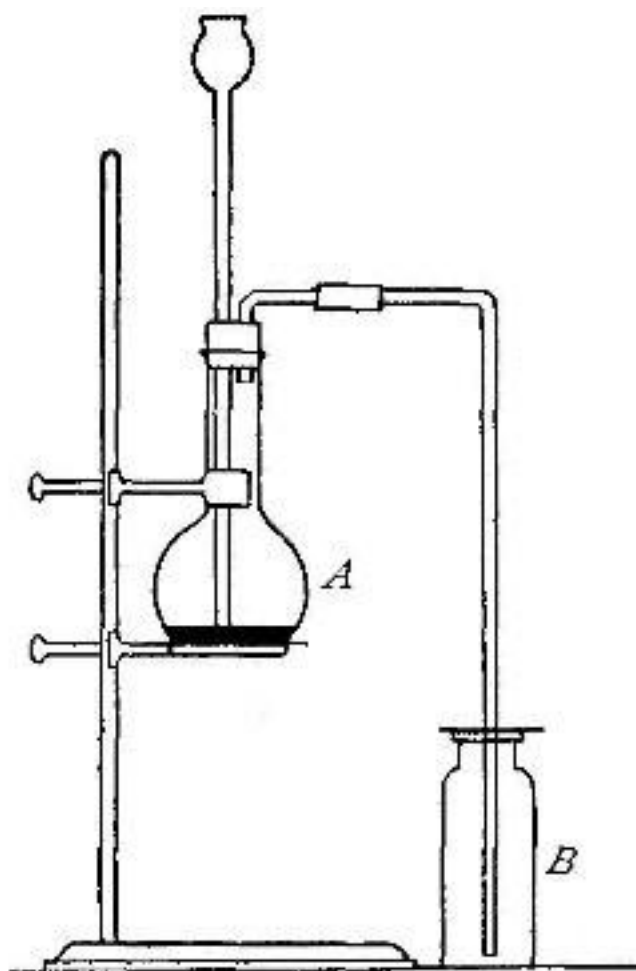


Рис. 53

2. Электролитический метод. При обсуждении электролиза (стр. 102) было показано, что при электролизе раствора хлорида натрия на аноде выделяется хлор, в то время как высвобожденный натрий на катоде вступает в реакцию с водой с образованием выделяющегося водорода и гидроксида натрия, который остается в растворе. Значительная часть хлора, необходимого в химической промышленности, в настоящее время производится таким способом в связи с производством гидроксида натрия.

Физические свойства. Хлор - это зеленовато-желтый газ, который имеет специфический удушающий запах и оказывает очень сильное воздействие на горло и легкие. Даже при вдыхании в небольших количествах он часто вызывает все симптомы сильной простуды, а в больших количествах может оказывать серьезное и даже смертельное действие. Он довольно тяжелый (плотность = 2,45) и поэтому может быть собран путем вытеснения воздуха. В одном объеме воды при обычных условиях растворяется около трех объемов хлора. Газ легко сжижается, для его разжижения при 0° используется давление в шесть атмосфер. Он образует желтоватую жидкость, которая затвердевает при -102° .

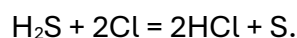
Химические свойства. При обычных температурах хлор гораздо более активен химически, чем любой из элементов, которые мы до сих пор рассматривали, за исключением фтора; действительно, это один из самых активных из всех элементов.

1. *Действие на металлы.* Очень многие металлы соединяются непосредственно с хлором, особенно при нагревании. Полоска медной фольги, нагретая в пламени горелки, а затем опущенная в хлор, горит накаливанием. Натрий ярко горит при сильном нагревании в слегка влажном хлоре. Золото и серебро быстро тускнеют под воздействием газа.

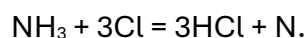
2. *Действие на неметаллы.* Хлор также обладает сильным сродством ко многим неметаллам. Таким образом, фосфор сгорает в потоке газа, в то время как сурьма и мышьяк в виде мелкого порошка сразу же воспламеняются при попадании в банки с газом. Продукты, образующиеся во всех случаях соединения хлора с другим элементом, называются *хлоридами*.

3. *Действие на водород.* Хлор обладает сильным сродством к водороду, соединяясь с ним с образованием соляной кислоты. Струя водорода, горящая в воздухе, продолжает гореть при попадании в банку с хлором, давая несколько светящееся пламя. Смесь двух газов сильно взрывается, когда через нее пропускают искру или когда она подвергается воздействию яркого солнечного света. В последнем случае действие начинается со света, а не с тепла.

4. *Действие на вещества, содержащие водород.* Хлор не только соединяется непосредственно со свободным водородом, но и часто выделяет элемент из его соединений. Таким образом, когда хлор вводят в раствор, содержащий сероводородную кислоту, сера выпадает в осадок и образуется соляная кислота. Реакция показана следующим уравнением:



С нашатырным спиртом действие аналогично:



Та же тенденция весьма отчетливо прослеживается при действии хлора на скипидар. Последнее вещество в значительной степени состоит из соединений, имеющих состав, представленный формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Когда полоску бумаги, смоченную теплым скипидаром, помещают в банку с хлором, появляются густые пары соляной кислоты и образуется черный нагар. Даже вода, которая является очень стабильным соединением, может разлагаться хлором с выделением кислорода. Это можно показать следующим образом:

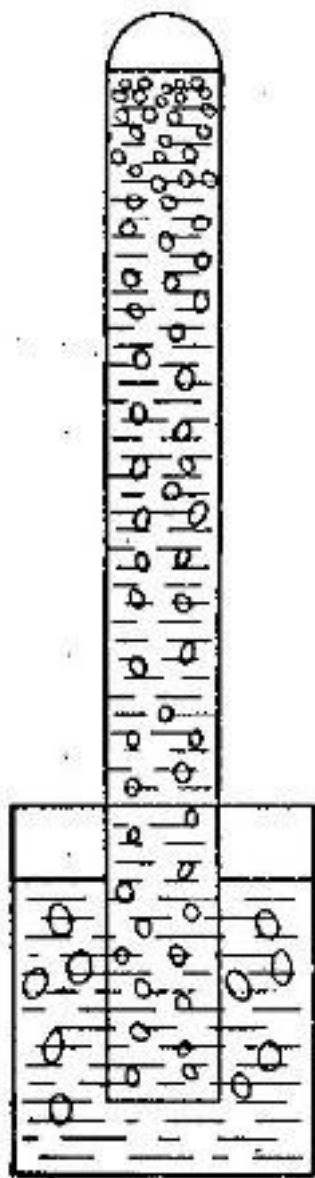
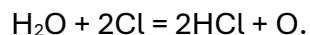


Рис. 54

Если длинную пробирку довольно большого диаметра наполнить крепким раствором хлора в воде и перевернуть в сосуде с тем же раствором, как показано на рис. 54, и поместить аппарат на яркий солнечный свет, то очень скоро можно будет наблюдать, как пузырьки газа поднимаются через раствор и собираются в пробирке. Исследование этого газа покажет, что это кислород. Он выделяется из воды в соответствии со следующим уравнением:



5. Действие на красящие вещества, —отбеливающее действие. Если полоски яркой ткани или несколько ярко окрашенных цветов поместить в достаточно сухой хлорный раствор, заметного изменения цвета, как правило, не наблюдается. Однако, если ткань и цветы сначала смочить, цвет быстро исчезнет, то есть предметы обесцветятся. Очевидно, что в действии участвует не только хлор, но и влага, и изучение данного случая показывает, что хлор соединился с водородом воды. Высвобожденный кислород окисляет цветное вещество,

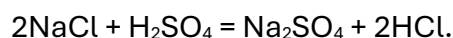
превращая его в бесцветное соединение. Из этого объяснения очевидно, что хлор отбеливает только те вещества, которые в результате окисления превращаются в бесцветные соединения.

6. *Действует как дезинфицирующее средство.* Хлор также обладает выраженными бактерицидными свойствами, и свободный элемент, а также соединения, из которых он легко высвобождается, используются в качестве дезинфицирующих средств.

Зарождающееся состояние. Следует заметить, что кислород, выделяемый из воды хлором, способен делать то, чего не может сделать обычный кислород, поскольку и ткань, и цветы остаются неизменными в воздухе, содержащем кислород. В целом верно, что активность элемента наиболее высока в момент высвобождения из его соединений. Чтобы выразить этот факт, говорят, что элементы в момент освобождения находятся в *зарождающемся состоянии*. Отбеливание происходит зарождающимся кислородом.

Соляная кислота (соляная кислота) (HCl). Получение соляной кислоты может быть рассмотрено в двух общих разделах:

1. *Лабораторный препарат.* Продуктом, образующимся при сгорании водорода в хлоре, является газообразная соляная кислота. Однако это вещество гораздо легче получить, обработав обычную соль (хлорид натрия) серной кислотой. Следующее уравнение показывает реакцию:



Сухую соль помещают в колбу, снабженную воронкой и выпускным патрубком, добавляют серную кислоту и слегка нагревают колбу. Газообразная соляная кислота быстро выделяется и может быть собрана путем вытеснения воздуха. Можно использовать то же устройство, которое использовалось при получении хлора (рис. 53).

Когда *раствор* соли обрабатывают серной кислотой, особо выраженного действия не наблюдается. Образующаяся соляная кислота хорошо растворима в воде и поэтому не вытекает из раствора; следовательно, вскоре достигается состояние равновесия между четырьмя веществами, представленными в уравнении. Когда *концентрированную* серную кислоту, в которой соляная кислота не растворяется, выливают на сухую соль, реакция завершается.

2. *Промышленное приготовление.* В промышленных масштабах соляную кислоту получают в связи с производством сульфата натрия, причем реакция такая же, как только что приведенная. Реакция проводится в печи, и соляная кислота, выделяющаяся в виде газа, переходит в воду, в которой она растворяется, образуя коммерческую соляную кислоту. Когда материалы чистые, получается бесцветный раствор. Наиболее концентрированный раствор имеет плотность 1,2 и содержит 40% HCl. Коммерческая кислота, часто называемая *соляной кислотой*, обычно окрашивается в желтый цвет из-за примесей.

Состав соляной кислоты. Когда раствор соляной кислоты подвергают электролизу в аппарате, аналогичном тому, в котором электролизировали воду (рис. 18), хлор скапливается на аноде, а водород - на катоде. Сначала хлор растворяется в воде, но вскоре вода в одной трубке

насыщается им, и если до этого момента оставить запорные краны открытыми, а затем закрыть, то будет видно, что два газа высвобождаются в равных объемах.

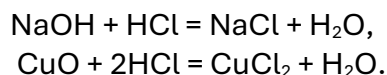
Когда измеренные объемы двух газов объединяются, обнаруживается, что один объем водорода соединяется с одним объемом хлора. Другие эксперименты показывают, что объем образующейся соляной кислоты как раз равен сумме объемов водорода и хлора.

Следовательно, один объем водорода соединяется с одним объемом хлора с образованием двух объемов газообразной соляной кислоты. Поскольку хлор в 35,18 раза тяжелее водорода, из этого следует, что одна весовая часть водорода соединяется с 35,18 частями хлора с образованием 36,18 частей соляной кислоты.

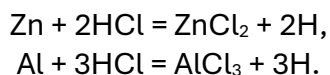
Физические свойства. Соляная кислота - это бесцветный газ, который оказывает раздражающее действие при вдыхании и обладает кислым, едким вкусом, но без выраженного запаха. Он тяжелее воздуха (плотность = 1,26) и хорошо растворим в воде. При стандартных условиях в 1 объеме воды растворяется около 500 объемов газа. При нагревании такого раствора газ выходит до тех пор, пока при температуре кипения раствор не будет содержать около 20 мас. % HCl. Дальнейшее кипячение не приведет к выделению кислоты, но раствор будет дистиллироваться с неизменной концентрацией. Более разбавленный раствор, чем этот, будет терять воду при кипячении до тех пор, пока не достигнет той же концентрации, 20%, а затем будет дистиллироваться в неизменном виде. При высоком давлении газ может быть сжижен, требуется 28 атмосфер при 0 °. В этих условиях он образует бесцветную жидкость, которая химически не очень активна. Он кипит при температуре -80 ° и застывает при -113°. Раствор газа в воде используется почти полностью вместо самого газа, поскольку это не только гораздо удобнее, но и активнее.

Химические свойства. Наиболее важными химическими свойствами соляной кислоты являются следующие:

1. *Действует как кислота.* В водном растворе соляная кислота обладает очень сильными кислотными свойствами; действительно, это одна из самых сильных кислот. Он воздействует на оксиды и гидроксиды, превращая их в соли:



Он действует на многие металлы, образуя хлориды и выделяя водород:



В отличие от азотной и серной кислот, он не обладает окисляющим действием, поэтому при его воздействии на металлы всегда выделяется водород.

2. *Отношение к горению.* Газообразная соляная кислота нелегко разлагается и поэтому не является ни горючей, ни способствующей горению.

3. *Действие на окислители.* Хотя соляная кислота негорючая, при некоторых обстоятельствах она может окисляться, и в этом случае водород соединяется с кислородом, в то время как хлор

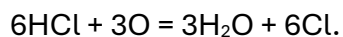
высвобождается. Таким образом, при воздействии раствора соляной кислоты на диоксид марганца часть хлора высвобождается:



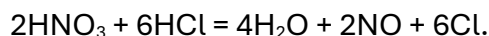
Aqua regia. Было замечено, что когда азотная кислота действует как окислитель, она обычно разлагается, как представлено в уравнении



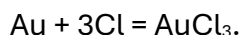
Высвобожденный таким образом кислород может воздействовать на соляную кислоту:



Таким образом, полное уравнение имеет вид



При смешивании концентрированных азотной и соляной кислот эта реакция протекает медленно, при этом образуются хлор и некоторые другие вещества, не представленные в уравнении. Смесь известна как *царская водка* и обычно готовится путем добавления одного объема азотной кислоты к трем объемам соляной кислоты. Она сильнее воздействует на металлы и другие вещества, чем любая из кислот по отдельности, и обязана своей силой не свойствам кислоты, а действию образующегося хлора, который она выделяет. Следовательно, когда он воздействует на металлы, такие как золото, он превращает их в хлориды, и реакцию можно представить такими уравнениями, как



Соли соляной кислоты,—хлориды. Известны хлориды всех металлов, и многие из них являются очень важными соединениями. Некоторые из них встречаются в природе, и все они могут быть приготовлены общим методом приготовления солей. Хлорид серебра, хлорид свинца и хлорид ртути нерастворимы в воде и кислотах и могут быть получены добавлением соляной кислоты к растворам соединений соответствующих элементов. Хотя хлориды имеют формулы, сходные с фторидами, их свойства часто сильно отличаются. Это проявляется в растворимости солей. Те металлы, хлориды которых нерастворимы, образуют растворимые фториды, в то время как многие металлы, образующие растворимые хлориды, образуют нерастворимые фториды.

Соединения хлора с кислородом и водородом. Хлор соединяется с кислородом и водородом с образованием четырех различных кислот. Все они довольно нестабильны, и большинство из них невозможно получить в чистом виде; однако их соли можно легко получить, и с некоторыми из них вы встретитесь при изучении металлов. Формулы и названия этих кислот следующие:

HClO хлорноватистая кислота.

HClO_2 хлорноватистая кислота.

HClO_3 хлорная кислота.

HClO_4 хлорная кислота.

Оксиды хлора. Известны два оксида, имеющих формулы Cl_2O и ClO_2 . Они очень легко разлагаются и являются хорошими окислителями.

БРОМ

Исторический. Бром был открыт в 1826 году французским химиком Балларом, который выделил его из морской соли. Он назвал это бромом (вонь) из-за его невыносимых испарений.

Возникновение. Бром почти полностью содержится в виде бромидов, особенно в виде бромида натрия и бромида магния, которые содержатся во многих соляных источниках и соляных залежах. Бромиды особенно богаты месторождения Штассфурта в Германии и соленые воды Огайо и Мичигана.

Получение брома. Лабораторный метод получения брома существенно отличается от коммерческого метода.

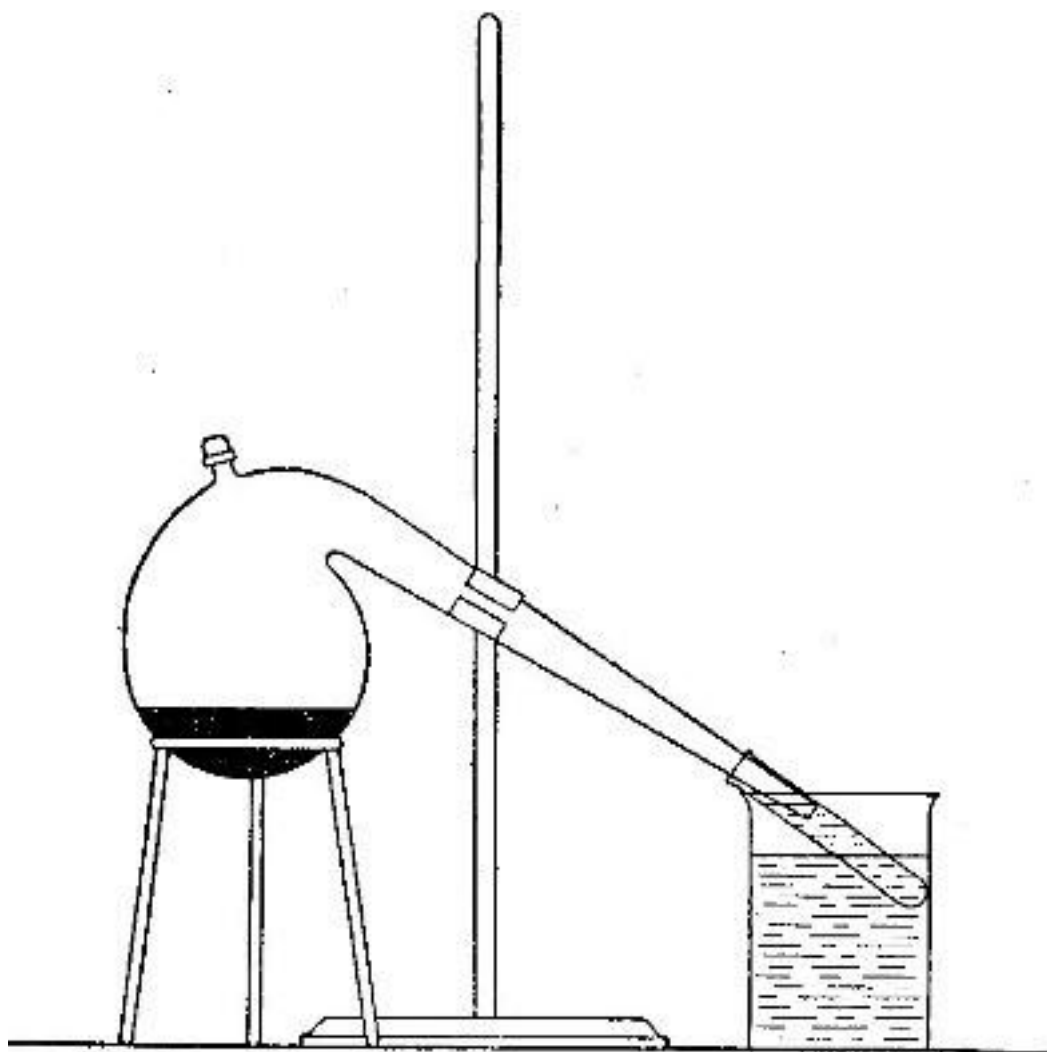
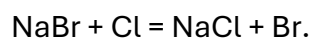


Рис. 55

1. *Лабораторный метод.* Как и в случае с хлором, бром может быть получен действием бромистоводородной кислоты (HBr) на диоксид марганца. Поскольку бромистоводородная кислота не является предметом торговли, ее обычно заменяют смесью серной кислоты и бромида. Материалы помещают в реторту, расположенную так, как показано на рис. 55. Конец реторты едва касается поверхности воды в пробирке. При нагревании бром перегоняется и собирается в холодном приемнике. Уравнение имеет вид



2. *Коммерческий метод.* Бром получают промышленным способом из воды соляных скважин, которая особенно богата бромидами. При пропускании электрического тока через такую воду сначала высвобождается бром. Однако любой выделяющийся хлор будет способствовать протеканию реакции, поскольку свободный хлор разлагает бромиды, как показано в уравнении



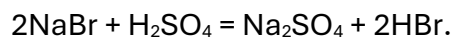
Когда вода, содержащая бром, нагревается, выделившийся бром перегоняется в приемник.

Физические свойства. Бром - темно-красная жидкость, примерно в три раза тяжелее воды. Его пары имеют очень неприятный запах и сильнее всего раздражают глаза и горло. Жидкость кипит при температуре 59 ° и затвердевает при -7 °; но даже при обычной температуре она быстро испаряется, образуя красновато-коричневый газ, очень похожий по внешнему виду на перекись азота. Бром в некоторой степени растворим в воде, на 100 объемов воды при обычных условиях растворяется 1 объем жидкости. Он легко растворим в сероуглероде, образуя желтый раствор.

Химические свойства и применение. По химическому действию бром очень похож на хлор. Он непосредственно соединяется со многими из тех же элементов, с которыми соединяется хлор, но с меньшей энергией. Он соединяется с водородом и отнимает последний элемент из некоторых его соединений, но не так легко, как хлор. Его отбеливающие свойства также менее выражены.

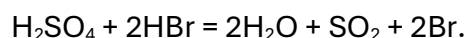
Бром находит широкое применение в производстве органических лекарственных средств и красителей, а также в получении бромидов.

Бромистоводородная кислота (HBr). При воздействии серной кислоты на бром выделяется бромистоводородная кислота:



В то же время высвобождается некоторое количество брома, что видно по появляющимся красным парам и по запаху. Объяснение этому кроется в том факте, что бромистоводородная кислота гораздо менее стабильна, чем соляная, и поэтому легче окисляется.

Концентрированная серная кислота является хорошим окислителем и окисляет часть бромистоводородной кислоты, выделяя бром:



Получение чистой бромистоводородной кислоты. Удобным способом получения чистой бромистоводородной кислоты является воздействие брома на влажный красный фосфор. Это можно сделать с помощью устройства, показанного на рис. 56. Бром помещают в капельницу *A*, а красный фосфор вместе с достаточным количеством воды, чтобы покрыть его, помещают в колбу *B*. С помощью запорного крана бром дают возможность капля за каплей стекать в колбу, при этом реакция протекает без приложения тепла. Уравнения имеют вид

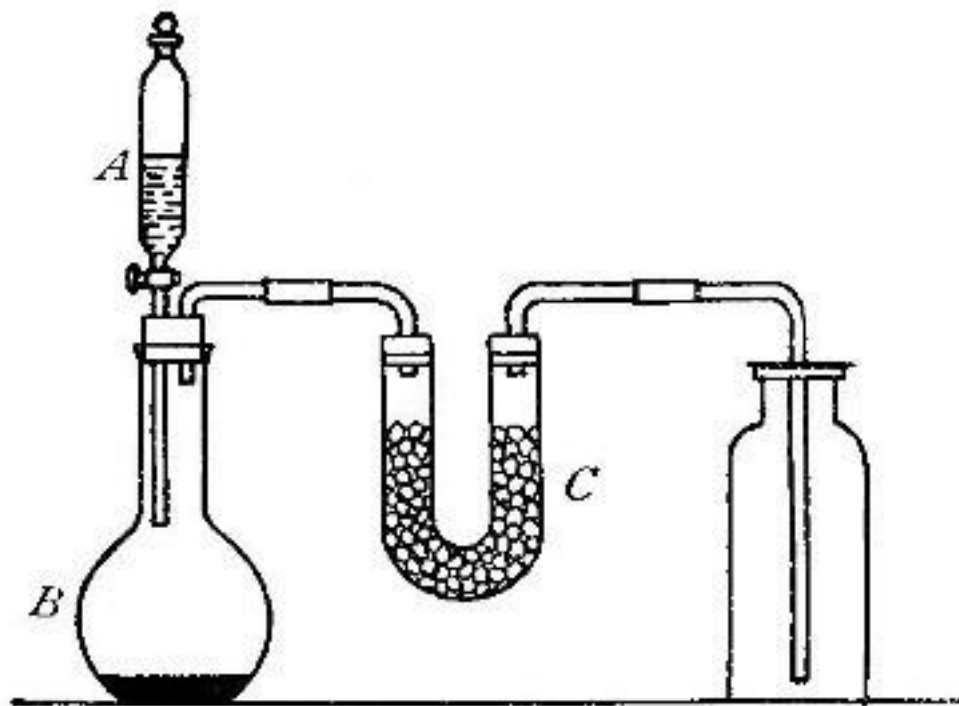
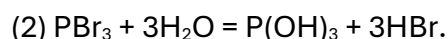


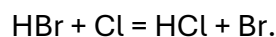
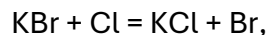
Рис. 56

U-образная трубка *C* содержит стеклянные шарики, которые были смочены водой и растерты в красном фосфоре. Любое выделение брома из колбы воздействует на фосфор в U-образной трубке. Бромистоводородную кислоту собирают таким же образом, как соляную кислоту.

Свойства. Бромистоводородная кислота очень поразительно напоминает соляную кислоту по физическим и химическим свойствам. Это бесцветный, сильно дымящийся газ, тяжелее соляной кислоты и, подобно ей, хорошо растворим в воде. При стандартных условиях в 1 объеме воды растворяется 610 объемов газа. Химически он отличается от соляной кислоты

главным образом тем, что гораздо легче окисляется, так что бром из него выделяется легче, чем хлор из соляной кислоты.

Соли бромистоводородной кислоты,—бромиды. Бромиды по своим свойствам очень похожи на хлориды. Хлор действует как на бромиды, так и на свободную бромистоводородную кислоту, высвобождая из них бром:



Бромид серебра широко используется в фотографии, а бромиды натрия и калия используются в качестве лекарственных средств.

Соединения кислорода. Наверняка не известны оксиды брома, а бром не образует столько кислородных кислот, сколько хлор. Известны соли гипобромистой кислоты (HBrO) и бромистой кислоты (HBrO_3).

Йод

Исторический. Йод был обнаружен в 1812 году Куртуа в золе некоторых морских растений. О его присутствии свидетельствовали красивые фиолетовые пары, и это подсказало название "йод" (от греческого "фиолетовый вид").

Возникновение. В соединенном состоянии йод в очень небольших количествах содержится в морской воде, из которой он поглощается некоторыми морскими растениями, так что он содержится в их золе. Он встречается вместе с бромом в соляных источниках и руслах, а также содержится в Чили-селитре.

Приготовление. Йод может быть получен несколькими способами, основными из которых являются следующие:

1. *Лабораторный метод.* Йод может быть легко получен в лаборатории из йодида методом, используемым при получении брома, за исключением того, что бромид натрия заменен йодидом натрия. Его также можно получить, добавив хлор в раствор йодида.

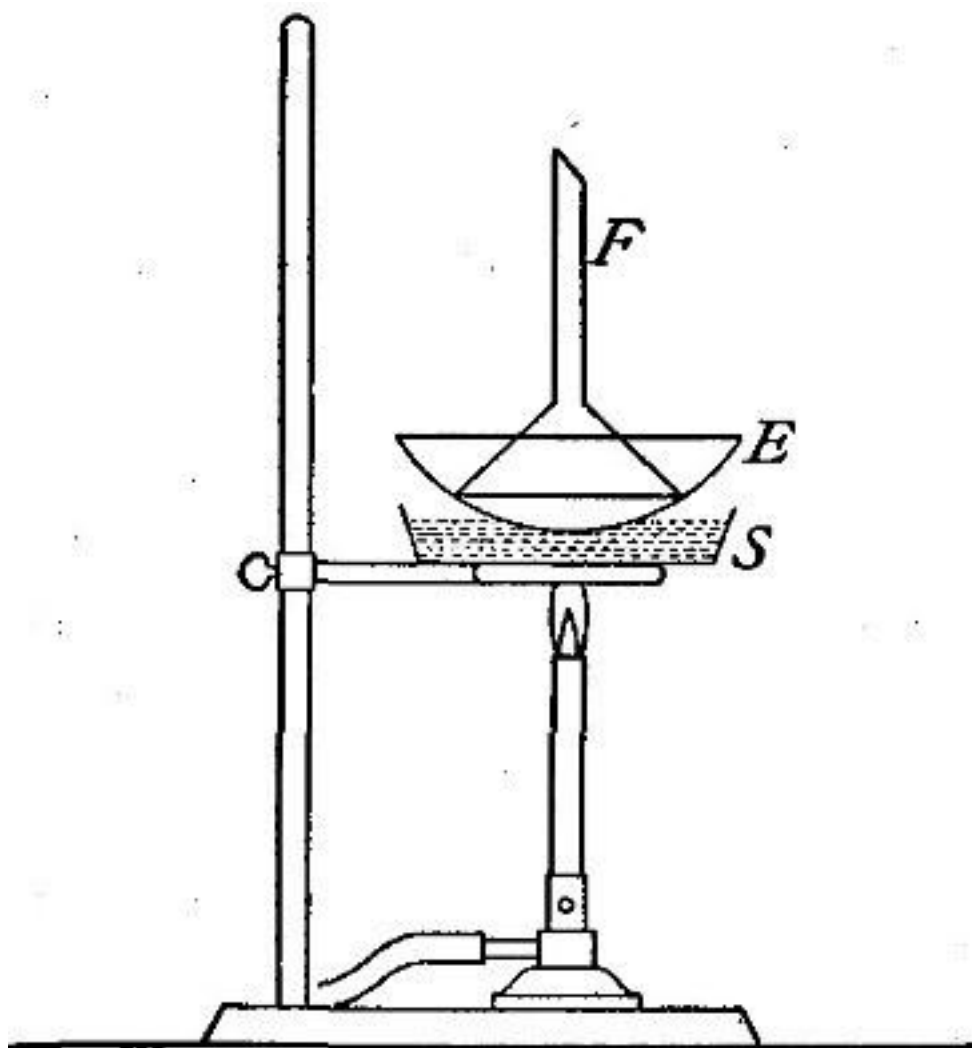
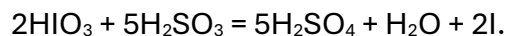


Рис. 57

2. *Коммерческий метод.* В промышленных масштабах йод раньше получали из морских водорослей (ламинарии), но в настоящее время его почти полностью получают из залежей чили-селитры. Неочищенную селитру растворяют в воде и выпаривают раствор до тех пор, пока селитра не кристаллизуется. Остальные растворы, известные как "маточные растворы", содержат йодат натрия (NaIO_3), в виде которого йод присутствует в селитре. Химическая реакция, посредством которой из этого соединения выделяется йод, является сложной, в зависимости от того факта, что сернистая кислота воздействует на йодистую кислоту, высвобождая йод. Эта реакция проявляется следующим образом:

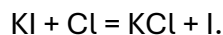
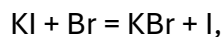


Очистка йода. Очень удобно очистить йод следующим способом. Неочищенный йод помещают в чашу для выпаривания *E* (рис. 57), а чашу устанавливают на песчаную ванну *S*. Йод покрывают перевернутой воронкой *F*, а песчаную ванну осторожно нагревают горелкой Бунзена. Когда посуда нагревается, йод быстро испаряется и снова конденсируется на холодной поверхности воронки в виде блестящих кристаллов.

Этот процесс, при котором твердое вещество превращается в пар и снова конденсируется в твердое вещество, не переходя из жидкого состояния, называется *сублимацией*.

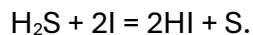
Физические свойства. Йод представляет собой пурпурно-черное, блестящее, тяжелое твердое вещество, которое кристаллизуется в виде блестящих пластинок. Даже при обычной температуре он выделяет красивый фиолетовый пар, количество которого увеличивается при нагревании. Он плавится при температуре 107 ° и кипит при 175 °. Он слабо растворим в воде, но легко растворяется в спирте, образуя коричневый раствор (настойка йода), и в сероуглероде, образуя фиолетовый раствор. Этот элемент обладает сильным, неприятным запахом, хотя и ни в коем случае не таким раздражающим, как запах хлора и брома.

Химические свойства. Химически йод очень похож на хлор и бром, но все же менее активен, чем бром. Он соединяется непосредственно со многими элементами при обычных температурах. При повышенных температурах он соединяется с водородом, но реакция обратима, и образующееся соединение довольно легко разлагается. И хлор, и бром вытесняют его из солей:



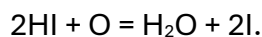
При добавлении даже мельчайших следов йода в жидкую крахмальную пасту образуется очень интенсивный синий цвет, и эта реакция образует тонкий тест на йод. Йод широко используется в медицине, особенно в виде настойки. Он также широко используется при приготовлении красителей и органических лекарств, йодоформа, вещество, используемое в качестве антисептика, имеет формулу CHI_3 .

Иодистоводородная кислота (HI). Эта кислота не может быть получена в чистом виде действием серной кислоты на иодид, поскольку высвобожденная иодистоводородная кислота окисляется серной кислотой так же, как в случае бромистоводородной кислоты, но в гораздо большей степени. Его можно приготовить точно так же, как бромистоводородную кислоту, заменив бром йодом. Его также можно приготовить, добавив сероводородную кислоту в воду, в которой суспендирован йод. Уравнение имеет вид



Образующаяся таким образом двухводная кислота растворяется в воде.

Свойства и применение. Двухводная кислота по физическим свойствам напоминает соответствующие кислоты хлор и бром, представляя собой сильно дымящийся бесцветный газ, легко растворимый в воде. При стандартных условиях в 1 объеме воды растворяется около 460 объемов газа. Однако он более нестабилен, чем соляная или бромистоводородная кислоты, и под воздействием воздуха постепенно разлагается в соответствии с уравнением



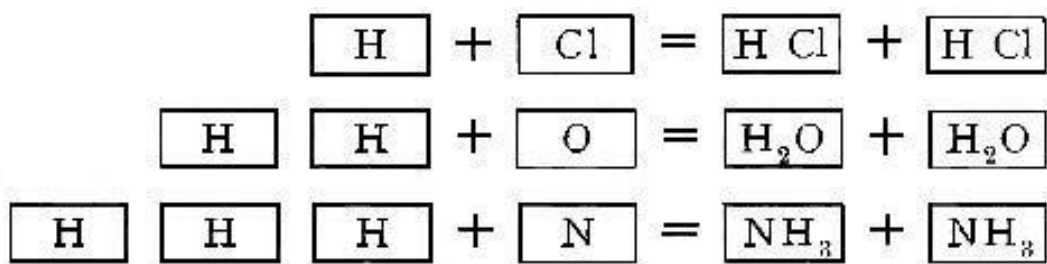
Из-за небольшого сродства между йодом и водородом кислота легко отдает свой водород и, следовательно, является сильным восстановителем. Это видно по его действию на серную кислоту.

Соли иодистоводородной кислоты, иодиды, в целом аналогичны хлоридам и бромидам. Йодид калия (KI) является наиболее известным из йодидов и широко используется в медицине.

Соединения кислорода. Йод обладает гораздо большим сродством к кислороду, чем хлор или бром. При нагревании с азотной кислотой образует стабильный оксид (I_2O_5). Соли йодистой кислоты ($HI O_3$) и периодической кислоты ($HI O_4$) легко получить, а свободные кислоты гораздо более стабильны, чем соответствующие кислоты других представителей этого семейства.

ЗАКОН ОБЪЕМОВ ГЕЙ-ЛЮССАКА

При обсуждении состава соляной кислоты было указано, что один объем водорода соединяется с одним объемом хлора с образованием двух объемов соляной кислоты. Для брома и йода справедливы аналогичные соотношения соединений. Эти факты напоминают простые соотношения объемов, уже отмеченные при изучении состава водяного пара и аммиака. Эти отношения могут быть представлены графически следующим образом:



График

В начале прошлого века Гей-Люссак, выдающийся французский химик, изучал соотношения объемов многих соединяющихся газов и пришел к выводу, что подобные соотношения справедливы всегда. Его наблюдения обобщены в следующем законе: *При химическом соединении двух газов всегда существует простое соотношение между их объемами, а также между объемом любого из них и объемом продукта, при условии, что это газ.* Под простым соотношением подразумевается, конечно, соотношение малых целых чисел, таких как 1 : 2, 2:3.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Как мы объясняем тот факт, что жидкая плавиковая кислота не является электролитом?
2. Почему серная кислота освобождает плавиковую кислоту от ее солей?
3. Какие преимущества при получении хлора дает обработка диоксида марганца смесью хлорида натрия и серной кислоты вместо соляной кислоты?
4. Почему воду с хлором необходимо хранить в темном месте?
5. Каково происхождение слова "зарождающийся"?

6. Какие изученные вещества используются в качестве отбеливающих средств? С чем связано отбеливающее действие в каждом конкретном случае?
 7. Какие исследованные вещества используются в качестве дезинфицирующих средств?
 8. Что подразумевается под утверждением, что соляная кислота является одной из сильнейших кислот?
 9. Что означает выражение *царская водка*?
 10. Cl_2O является ангидридом какой кислоты?
 11. Раствор хлористоводородной кислоты при отстаивании становится коричневым. Чем это объясняется?
 12. Как можно отличить пары брома и перекись азота друг от друга?
 13. Напишите уравнения реакции, протекающей при получении двухводной кислоты из йода, фосфора и воды.
 14. Судя по их поведению по отношению к серной кислоте, к какому классу агентов относятся бромистоводородная и иодистоводородная кислоты?
 15. Приведите происхождение названий элементов семейства хлора.
 16. Напишите названия и формулы бинарных кислот данной группы в порядке стабильности кислот.
 17. Что образуется при растворении металла в каждом из следующих растворов? азотная кислота; разбавленная серная кислота; концентрированная серная кислота; соляная кислота; царская водка.
 18. Как вы могли бы отличить хлорид от бромида и иодид?
 19. Какой вес хлорида натрия необходим для приготовления достаточного количества соляной кислоты для насыщения 1 л воды в стандартных условиях?
 20. При разложении 100 л соляной кислоты сколько литров водорода и хлора образуется соответственно при измерении газов в тех же условиях? Согласуются ли ваши результаты с экспериментальными фактами?
-

ГЛАВА XVII

УГЛЕРОД И НЕКОТОРЫЕ ИЗ ЕГО БОЛЕЕ ПРОСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Семейство. Углерод стоит во главе семейства элементов четвертой группы периодической таблицы. Сходство между элементами этого семейства, хотя и весьма заметное, не столь разительное, как в случае с элементами семейства хлора. За исключением углерода, эти

элементы сравнительно редки и не нуждаются в подробном рассмотрении в этой главе. Титан будет упоминаться снова в связи с кремнием, на который он очень похож.

Возникновение. Углерод встречается в природе в несвязанном состоянии в нескольких формах. Алмаз представляет собой практически чистый углерод, в то время как графит и уголь в значительной степени состоят из углерода, но содержат небольшое количество других веществ. Его природные соединения чрезвычайно многочисленны и встречаются в виде газов, жидкостей и твердых веществ. Диоксид углерода - наиболее известное газообразное соединение. Природный газ и нефть в значительной степени представляют собой соединения углерода с водородом. Карбонаты, особенно карбонат кальция, составляют огромные пласты горных пород и встречаются практически в каждой местности. Все живые организмы, как растения, так и животные, содержат большой процент этого элемента, и количество его соединений, составляющих все огромное разнообразие живой природы, почти безгранично. Получено более ста тысяч определенных соединений, содержащих углерод. В свободном состоянии углерод встречается в трех аллотропных формах, две из которых кристаллические и одна аморфная.

Кристаллический углерод. Кристаллический углерод встречается в двух формах — алмазе и графите.

1. *Алмаз.* Алмазы в значительных количествах встречаются в нескольких населенных пунктах, особенно в Южной Африке, Ост-Индии и Бразилии. Кристаллы относятся к обычной системе, но на натуральных камнях это не видно очень отчетливо. При обнаружении они обычно покрыты грубым налетом, который удаляется в процессе огранки. Наиболее широко огранка алмазов осуществляется в Голландии.

Плотность алмаза составляет 3,5, и, хотя он хрупкий, это одно из самых твердых веществ. Черные алмазы, а также битые и несовершенные камни, которые не имеют ценности как драгоценные камни, используются для шлифования твердых веществ. Немногие химические реагенты оказывают какое-либо действие на алмаз, но при нагревании в кислороде или на воздухе он чернеет и сгорает, образуя углекислый газ.

Лавуазье первым показал, что двуокись углерода образуется при сгорании алмаза; а сэр Хамфри Дэви в 1814 году показал, что это единственный продукт сгорания и что алмаз представляет собой чистый углерод.

Бриллиант как драгоценный камень. Чистый бриллиант совершенно прозрачен и бесцветен, но многие из них окрашены в различные цвета следами посторонних веществ. Обычно бесцветные бриллианты ценятся наиболее высоко, хотя в некоторых случаях цвет повышает их ценность; так, знаменитый бриллиант Норе красивого синего цвета. Свет, проходящий через бриллиант, очень сильно преломляется, и этому факту камень обязан своим блеском.

Искусственная подготовка алмазов. Предпринималось много попыток искусственного получения алмазов, но долгое время они всегда заканчивались неудачей, поскольку получался графит, а не алмазы. Французский химик Муассан в своем расширенном изучении химии при высоких температурах, наконец, преуспел (1893) в создании нескольких небольших реакторов. Он достиг этого, растворив углерод в кипящем железе и погрузив тигель со смесью в воду, как показано на рис. 58. При этих условиях углерод кристаллизовался в железе в форме алмаза. Затем алмазы были получены путем растворения железа в соляной кислоте.

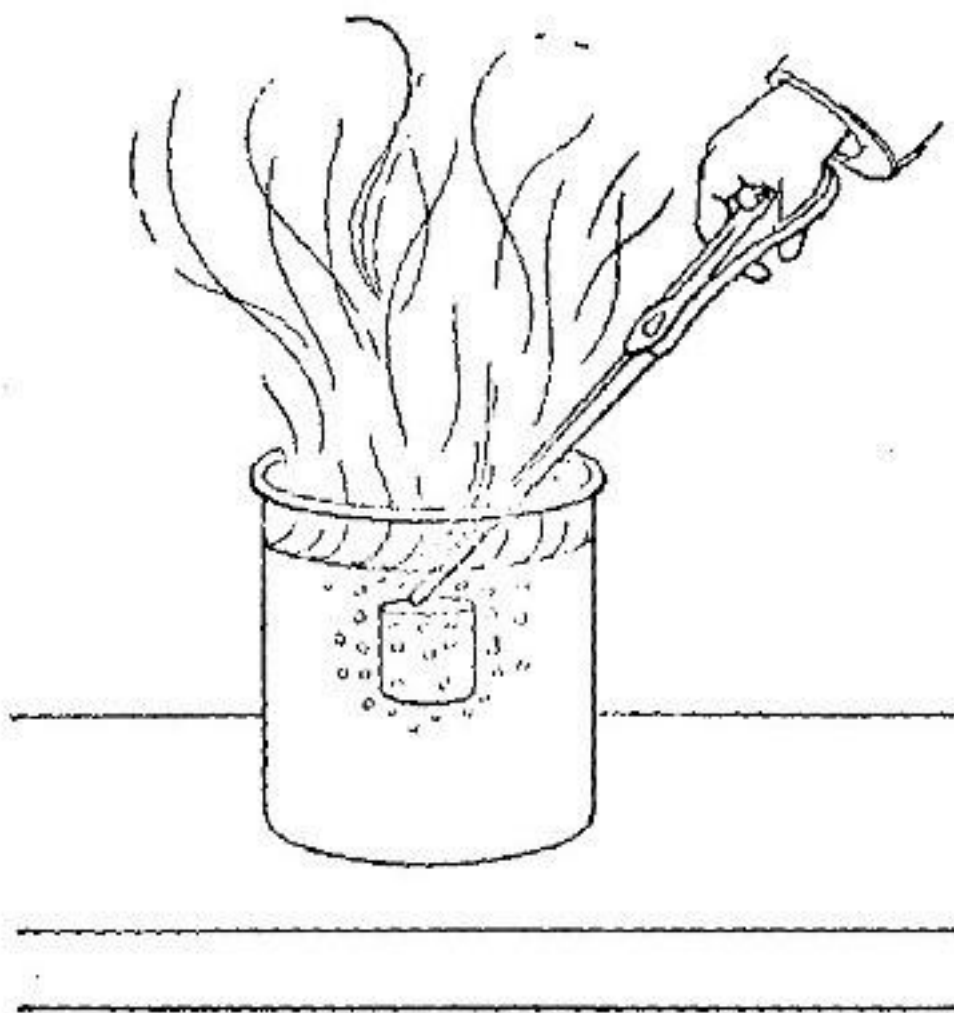


Рис. 58

2. *Графит*. Эта форма углерода встречается в больших количествах, особенно на Цейлоне, в Сибири и в некоторых населенных пунктах Соединенных Штатов и Канады. Это блестящая черная субстанция, очень мягкая и жирная на ощупь. Ее плотность составляет около 2,15. Он несколько различается по свойствам в зависимости от местности, в которой он найден, и легче подвергается воздействию реагентов, чем алмаз. Он также изготавливается путем нагревания углерода с небольшим количеством железа (3%) в электрической печи. Он используется при изготовлении грифельных карандашей и тиглей, в качестве смазки и в качестве защитного покрытия для железа в виде полироли или краски.

Аморфный углерод. Хотя известно много разновидностей аморфного углерода, они не являются истинными аллотропными модификациями. Они различаются лишь степенью чистоты, тонкостью разделения и способом приготовления. Эти вещества имеют огромное значение благодаря их многочисленному применению в искусстве и промышленности. Поскольку они встречаются в природе или производятся искусственно, почти весь они представляют собой нечистый углерод, причем степень примеси зависит от конкретного вещества, о котором идет речь.

1. *Чистый углерод.* Чистый аморфный углерод лучше всего получать путем обугливания сахара. Это вещество, состоящее из углерода, водорода и кислорода, причем последние два элемента присутствуют в соотношении один атом кислорода к двум атомам водорода. При сильном нагревании сахара кислород и водород удаляются в виде воды, а остается чистый углерод. Приготовленный таким образом, это мягкий, блестящий, очень объемный черный порошок.

2. *Уголь и кокс.* Угли различных видов, вероятно, образовались из обширных скоплений растительного вещества в прежние эпохи, которое покрылось земляным материалом и таким образом было защищено от быстрого гниения. Под воздействием различных природных факторов органическое вещество медленно превращалось в уголь. В антраците эти изменения зашли дальше всего, и эта разновидность угля представляет собой почти чистый углерод. Мягкие или битуминозные угли содержат значительное количество органических веществ помимо углерода и минеральных веществ. При сильном нагревании без контакта с воздухом органическое вещество разлагается, и образующиеся летучие вещества удаляются в виде газов и паров, и остаются только минеральные вещества и углерод. Газообразный продукт представляет собой в основном осветительный газ, а твердым остатком является кокс. Некоторое количество кокса находится в виде плотной корки на стенках и крыше реторты. Это называется ретортным углеродом и является довольно чистым.

3. *Древесный уголь.* Его получают из древесины тем же способом, что и кокс из угля. Когда процесс осуществляется в ретортах, продукты, выделяемые при нагревании, сохраняются. Среди них много ценных веществ, таких как древесный спирт и уксусная кислота. Там, где древесины много, этот процесс осуществляется расточительным способом, просто покрывая груды дров дерном и поджигая дрова. Некоторое количество древесины горит, и тепло от этого разлагает несгоревшую древесину, образуя из нее древесный уголь. Древесный уголь, конечно же, содержит минеральную часть древесины, из которой он сформирован.

4. *Черный как кость.* Иногда его называют животным углем, и его получают путем обугливания костей и отходов животного происхождения. Таким образом, органическая часть материалов разлагается, и углерод остается в очень мелкодисперсном состоянии, рассеянном по минеральной части, которая в основном состоит из фосфата кальция. В некоторых случаях эту минеральную часть удаляют обработкой соляной кислотой и длительной промывкой.

5. *Сажа от лампы.* Ламповая сажа и нагар являются продуктами неполного сгорания нефти и угля и оседают от дымного пламени на холодной поверхности. Углерод в этой форме очень мелкодисперсный и обычно содержит различные маслянистые материалы.

Свойства. Хотя различные формы углерода различаются по многим свойствам, особенно по цвету и твердости, все они являются твердыми веществами без запаха и вкуса, нерастворимыми в воде и характеризующимися устойчивостью к нагреванию. Только при сильном нагреве электрической дуги углерод улетучивается, переходя непосредственно из твердого состояния в пар. Благодаря этому внутренняя поверхность лампы накаливания после использования в течение некоторого времени покрывается темной пленкой углерода. При обычных температурах на него не воздействует большинство реагентов, но при более высокой температуре он соединяется непосредственно со многими элементами, образуя соединения, называемые *карбидами*. При нагревании в присутствии достаточного количества кислорода он сгорает, образуя углекислый газ.

Использование углерода. Основное применение аморфного углерода - в качестве топлива для получения тепла и энергии для всех целей цивилизации. Огромное количество углерода в виде более чистых углей, кокса и древесного угля используется в качестве восстановителя при производстве различных металлов, особенно в металлургии железа. Большинство металлов встречается в природе в виде оксидов или в формах, которые могут быть легко преобразованы в оксиды. Когда эти оксиды нагревают с углеродом, кислород отводится, оставляя металл. Ретортный уголь и кокс используются для производства электрических легких углей и пластин аккумуляторных батарей, в то время как ламповая сажа используется для получения несмываемых чернил, типографской краски и черных лаков. Костяная сажа и древесный уголь обладают свойством поглощать большие объемы определенных газов, а также меньшее количество органических веществ; поэтому они используются в фильтрах для удаления вредных газов и нежелательных цветов и запахов из воды. Костяной черный широко используется на сахарных заводах для удаления красящих веществ из неочищенных сахаров.

Химия соединений углерода. Углерод примечателен очень большим количеством соединений, которые он образует с другими элементами, особенно с кислородом и водородом. Соединений, содержащих углерод, больше, чем всех остальных, вместе взятых, и химический состав этих веществ представляет особенности, не встречающиеся при изучении других веществ. По этим причинам систематическое изучение соединений углерода, или *органической химии*, как ее обычно называют, должно быть отложено до тех пор, пока студент не приобретет некоторые знания о химии других элементов. Однако знакомство с несколькими наиболее известными соединениями углерода необходимо для понимания общих принципов химии.

Соединения углерода с водородом, — углеводороды. Углерод соединяется с водородом, образуя очень большое количество соединений, называемых *углеводородами*. Нефть и природный газ, по сути, представляют собой смеси большого разнообразия этих углеводородов. Многие другие содержатся в живых растениях, а третьи образуются в результате разложения органического вещества в отсутствие воздуха. Здесь будут рассмотрены только два из них, метан и ацетилен.

Метан (болотный газ) (ГЛАВА₄). Это один из наиболее важных из этих углеводородов, который составляет около девяти десятых природного газа. Как следует из его названия, он образуется на болотах в результате разложения растительных остатков под водой, и часто можно увидеть, как пузырьки газа поднимаются при перемешивании опавших листьев на дне водоемов. Он также накапливается в шахтах, и при смешивании с воздухом шахтеры называют его *противопожарной сыростью* из-за его большой воспламеняемости, поскольку сырость - это старое название газа. Он образуется при нагревании органических веществ, таких как уголь или древесина, в закрытых емкостях и, следовательно, является основным компонентом угольного газа.

Приготовление. Метан получают в лаборатории путем нагревания ацетата натрия или кальция с натриево-известковой добавкой. Равные массы расплавленного ацетата натрия и натриево-известковой смеси тщательно высушивают, затем смешивают и помещают в пробирку из твердого стекла хорошего размера, снабженную пробкой с одним отверстием и подающей трубкой. Смесь постепенно нагревается, и когда воздух вытесняется из трубки, газ собирается в баллонах за счет вытеснения воды. Натриево-известковая смесь представляет собой смесь

гидроксидов натрия и кальция. Рассматривая его только как гидроксид натрия, уравнение имеет вид



Свойства. Метан - бесцветный газ без запаха, плотность которого равна 0,55. Его трудно разжижить, он кипит при температуре -155° при стандартном давлении и практически нерастворим в воде. Он горит бледно-голубым пламенем, выделяя много тепла, и при смешивании с кислородом очень взрывоопасен.

Предохранительный фонарь Дэви. В 1815 году сэр Хамфри Дэви изобрел лампу для шахтеров, чтобы предотвратить ужасные взрывы в шахтах, которые тогда были обычным явлением из-за смешивания метана с воздухом. Изобретение состояло в том, чтобы окружить верхнюю часть обычной шахтерской лампы оболочкой из проволоочной сетки, а нижнюю часть - стеклом (рис. 59). Было замечено, что два газа не соединятся, пока не будут повышены до их температуры воспламенения, и если во время соединения они будут охлаждены ниже этой точки, соединение прекращается. Пламя не пройдет через проволоочную сетку, потому что металл, будучи хорошим проводником тепла, отводит от пламени столько тепла, что газы охлаждаются ниже температуры растопки. Когда лампа, защищенная таким образом, попадает во взрывоопасную смесь, газы внутри проволоочной оболочки сгорают серией небольших взрывов, предупреждая шахтера о том, что воздух небезопасен.

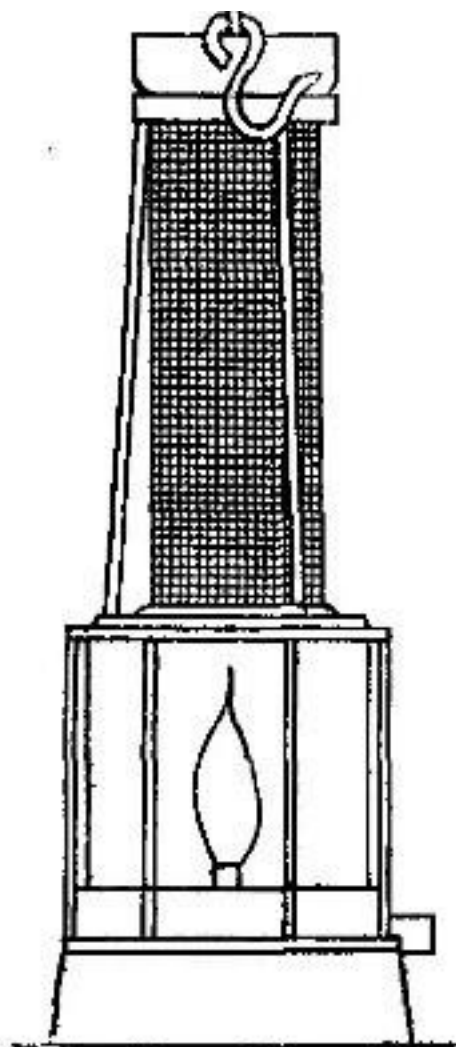
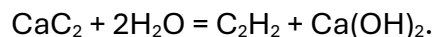


Рис. 59

Ацетилен (C_2H_2). Это бесцветный газ, обычно имеющий неприятный запах из-за примесей. В настоящее время он производится в больших количествах из карбида кальция (CaC_2). Это вещество образуется при совместном нагревании угля и извести в электрической печи. При обработке водой карбид разлагается с образованием ацетилена:



При обычных условиях газ горит очень дымным пламенем; в горелках, сконструированных таким образом, чтобы обеспечить поступление большого количества кислорода, он горит очень ярким белым светом и, следовательно, используется в качестве источника освещения.

Лабораторный препарат. Газ можно легко приготовить в генераторе, подобном показанному на рис. 60. Внутренняя трубка содержит фрагменты карбида кальция, в то время как внешняя заполнена водой. Пока запорный кран закрыт, вода не может подниматься во внутреннюю трубку. Когда запорный кран открыт, вода поднимается и, вступая в контакт с карбидом во внутренней трубке, выделяет ацетилен. Он выходит через запорный кран и после выпуска воздуха может быть зажжен при выходе из горелки.

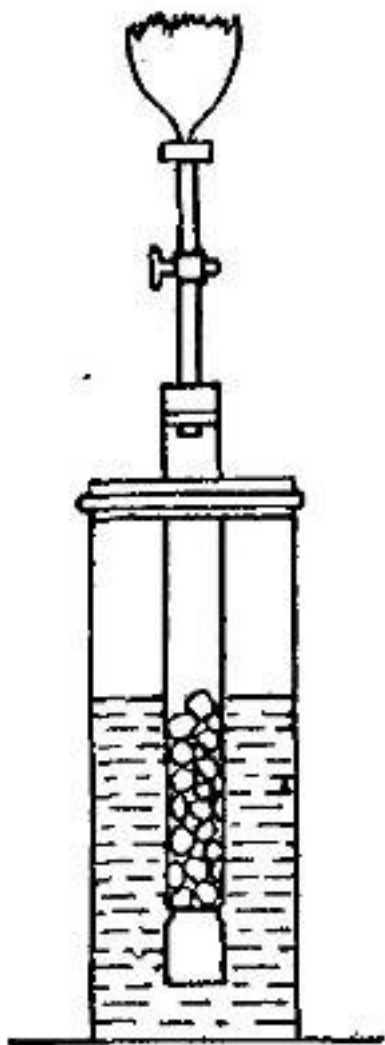
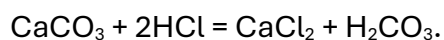


Рис. 60

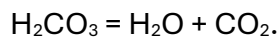
Углерод образует два окиси, а именно диоксид углерода (CO_2) и монооксид углерода (CO).

Двуокись углерода (CO_2). Углекислый газ присутствует в воздухе в количестве примерно 3 частей на 10 000, и это, по-видимому, небольшое количество имеет фундаментальное значение в природе. В некоторых местностях он выделяется из земли в больших количествах, и многие родниковые воды содержат большое количество его в виде раствора. Когда эти высоконагруженные родниковые воды достигают поверхности земли и давление на них снимается, углекислый газ выделяется с шипением. Он является продуктом окисления всего органического вещества и поэтому образуется при пожарах, а также в процессе гниения. Он выделяется из легких всех животных при дыхании и является продуктом многих процессов брожения, таких как приготовление уксуса и пивоварение. В сочетании с оксидами металлов он образует в природе обширные залежи карбонатов.

Подготовка. В лаборатории диоксид углерода всегда получают путем воздействия кислоты на карбонат, обычно карбонат кальция, и устройство, показанное на рис. 39, очень хорошо подходит для этой цели. Можно было бы ожидать, что в результате этой реакции образуется углекислота, таким образом:



Однако угольная кислота очень нестабильна и разлагается на свой ангидрид, CO_2 и воду, таким образом:



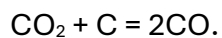
Полная реакция представлена уравнением



Физические свойства. Углекислый газ - это бесцветный газ, практически без запаха, плотность которого составляет 1,5. О его весе можно судить по тому факту, что его можно переливать, как воду, из одного сосуда в другой. При температуре 15° и обычном давлении он растворяется в собственном объеме воды и придает ему несколько жгучий, острый вкус. Он легко конденсируется и в настоящее время готовится промышленным способом в такой форме путем перекачки газа в стальные баллоны (см. Рис. 6), которые в течение процесса хранятся в холодном состоянии. Когда жидкости позволяют выйти в воздух, часть ее мгновенно испаряется и при этом поглощает столько тепла, что другая часть затвердевает, образуя твердую форму, поразительно напоминающую по внешнему виду снег. Этот снег очень холодный, и вместе с ним можно легко заморозить ртуть.

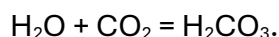
Твердый диоксид углерода. Баллоны с жидким диоксидом углерода стоят недорого и должны быть доступны в каждой школе. Чтобы продемонстрировать свойства твердого диоксида углерода, баллон следует поместить поперек стола и поддерживать таким образом, чтобы конец запорного крана был на несколько дюймов ниже другого конца. Свободный пакет получается путем удерживания уголков носового платка вокруг горловины запорного крана, а затем кран включается так, чтобы газ выходил в больших количествах. Очень быстро в носовом платке скапливается значительное количество снега. Чтобы заморозить ртуть, вдавите лист фильтровальной бумаги в маленькую чашку для выпаривания и вылейте на него ртуть. Намотайте плоскую спираль на конец проволоки и опустите спираль в ртуть. Нанесите на ртуть немного твердого диоксида углерода и залейте 10-15 мл эфира. Через минуту или две ртуть затвердеет, и ее можно будет вынимать из посуды с помощью проволоки, служащей ручкой. Фильтровальная бумага предназначена для предотвращения прилипания ртути к посуде; эфир растворяет твердый диоксид углерода и способствует его быстрому превращению в газ.

Химические свойства. Диоксид углерода негорюч, поскольку он, как и вода, является продуктом сгорания. Он не поддерживает горение, как перекись азота, потому что кислород в нем находится в очень прочном химическом соединении с углеродом. Очень сильные восстановители, такие как сильно нагретый углерод, могут отнимать у него половину кислорода:

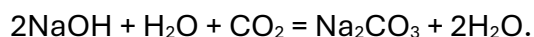


Использование. Связь углекислого газа с жизнью растений обсуждалась в предыдущей главе. Вода с высоким содержанием углекислого газа используется для приготовления газированной воды и подобных напитков. Поскольку углекислый газ не способствует горению и может легко вырабатываться, его также используют в качестве огнетушителя. Некоторые портативные огнетушители представляют собой просто устройства для выработки большого количества газа. Необязательно, чтобы весь кислород находился вдали от огня, чтобы задуть его. Горящая свеча гаснет в воздухе, который содержит всего 2,5% углекислого газа.

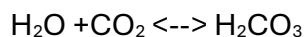
Углекислота (H_2CO_3). Как и большинство оксидов неметаллических элементов, диоксид углерода представляет собой ангидрид кислоты. Он соединяется с водой с образованием кислоты формулы H_2CO_3 , называемой угольной кислотой:



Однако кислота очень нестабильна и не может быть выделена. На самом деле при переходе углекислого газа в воду образуется лишь очень небольшое его количество, о чем свидетельствует малая растворимость газа. Если, однако, в воде присутствует основание, образуются соли углекислоты, и они довольно стабильны:



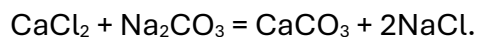
Действие диоксида углерода на основания. Такое поведение объясняется принципами обратимых реакций. Уравнение



- это обратимое уравнение, и степень протекания реакции зависит от относительных концентраций каждого из трех входящих в него факторов. Равновесие обычно достигается, когда образуется очень мало H_2CO_3 . Если в воде присутствует основание, которое соединяется с H_2CO_3 так же быстро, как оно образуется, весь CO_2 превращается в H_2CO_3 , а оттуда в карбонат.

Соли углекислоты,—карбонаты. Карбонаты образуют очень важный класс солей. Они встречаются в больших количествах в природе и часто используются в химических процессах. Растворимы только карбонаты натрия, калия и аммония, и они могут быть получены путем воздействия диоксида углерода на растворы оснований, как только что было объяснено.

Нерастворимые карбонаты образуются в виде осадков при обработке растворимых солей раствором растворимого карбоната. Таким образом, нерастворимый карбонат кальция может быть получен путем объединения растворов хлорида кальция и карбоната натрия:

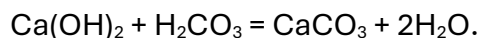
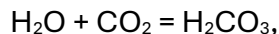


Большая часть карбонатов разлагается при нагревании с образованием оксида металла и двуокси углерода. Таким образом, известь (оксид кальция) получают при сильном нагревании карбоната кальция:

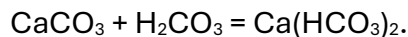


Карбонаты кислот. Как и все кислоты, содержащие два кислых атома водорода, угольная кислота может образовывать как обычные, так и кислотные соли. Кислые карбонаты получают путем обработки обычного карбоната избытком угольной кислоты. За редким исключением, они очень нестабильны, при нагревании они разлагаются даже в растворе.

Действие диоксида углерода на гидроксид кальция. Если диоксид углерода добавить в чистую известковую воду, то сначала выпадает карбонат кальция:



Эта реакция используется при тестировании на наличие углекислого газа, как уже объяснялось в главе об атмосфере. Если поток углекислого газа продолжается, осадок вскоре растворяется, потому что избыток угольной кислоты образует карбонат кислоты кальция, который является растворимым:

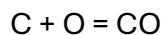


Если теперь раствор нагреть, кислотный карбонат разлагается и карбонат кальция снова выпадает в осадок:

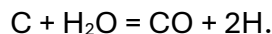


Монооксид углерода (СО). Окись углерода может быть получена несколькими способами, наиболее важными из которых являются следующие три:

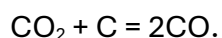
1. *Путем частичного окисления углерода.* Если медленный поток воздуха пропускать над сильно нагретым углеродом, образуется монооксид, таким образом:



Поэтому он часто образуется в печах при недостаточной тяге воздуха. Водяной газ, содержащий большое количество монооксида углерода, образуется путем частичного окисления углерода водяным паром:

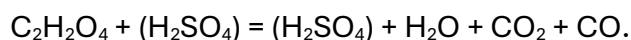


2. *Частичным восстановлением диоксида углерода.* Когда углекислый газ пропускают через сильно нагретый углерод, он восстанавливается до монооксида углерода за счет избытка углерода:

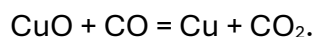


При горении угля в печи или колосниковой решетке при свободном поступлении воздуха сначала образуется углекислый газ, но по мере того, как горячий газ поднимается через тлеющий уголь, он восстанавливается до монооксида углерода. Когда монооксид углерода попадает в свободный воздух над углем, он поглощает кислород, образуя углекислый газ, который горит синим пламенем, столь знакомым над слоем углей, особенно в случае с твердыми углями.

3. Путем разложения щавелевой кислоты. В лабораторных условиях монооксид углерода обычно получают путем воздействия концентрированной серной кислоты на щавелевую кислоту. Последнее вещество имеет формулу $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Серная кислота, благодаря своему сродству к воде, разлагает щавелевую кислоту, как показано в уравнении



Свойства. Монооксид углерода - легкий, бесцветный газ, почти без запаха, его очень трудно сжигать. Химически он очень активен, соединяясь непосредственно со многими веществами. Он обладает большим сродством к кислороду и, следовательно, является горючим и хорошим восстановителем. Таким образом, если монооксид углерода пропустить через горячий оксид меди, медь восстанавливается до металлического состояния:



При вдыхании он соединяется с красящими кровь веществами и таким образом препятствует поглощению кислорода, так что даже небольшое количество газа может оказаться смертельным.

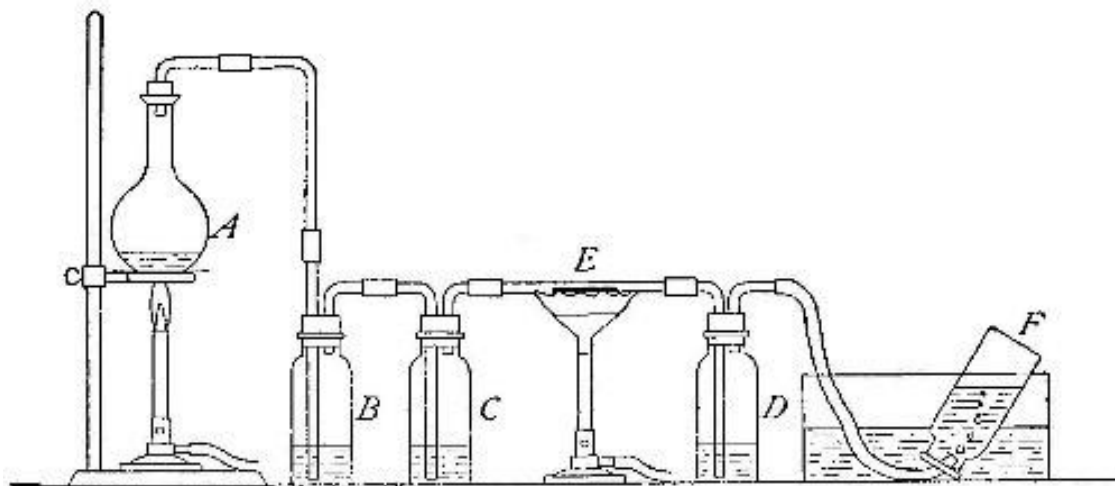


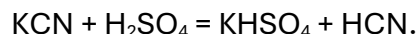
Рис. 61

Восстанавливающая способность монооксида углерода. На рис. 61 показан способ отображения восстанавливающей способности монооксида углерода. Газ получают путем осторожного нагревания 7 или 8 г щавелевой кислоты с 25 мл концентрированной серной кислоты в колбе объемом 200 куб. А. Бутылка В содержит раствор гидроксида натрия, который

удаляет углекислый газ, образующийся вместе с монооксидом. С содержит раствор гидроксида кальция, чтобы показать, что углекислый газ полностью удален. E представляет собой трубку из твердого стекла, содержащую 1 или 2 г оксида меди, которая нагревается горелкой. Черный оксид меди восстанавливается до красноватой металлической меди монооксидом углерода, который, таким образом, превращается в углекислый газ. О присутствии диоксида углерода свидетельствует осадок в растворе гидроксида кальция в D. Любой неизмененный монооксид углерода собирается над водой в F.

сероуглерод (CS₂). Точно так же, как углерод соединяется с кислородом с образованием углекислого газа, он соединяется с серой с образованием сероуглерода (CS₂). Это соединение было описано в главе, посвященной сере.

Синильная кислота (*синильная кислота*) (HCN). При соответствующих условиях углерод соединяется с азотом и водородом с образованием кислоты HCN, называемой синильной кислотой. Это слабая летучая кислота, и поэтому ее легко получить, обработав ее соли серной кислотой:

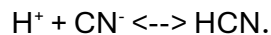


Наиболее известен как газ, хотя конденсируется в бесцветную жидкость, кипящую при температуре 26°. Он имеет специфический запах, напоминающий горький миндаль, и чрезвычайно ядовит как при вдыхании, так и при попадании в желудок. Одна капля может привести к смерти. Он легко растворяется в воде, и его раствор обычно называют синильной кислотой.

Соли синильной кислоты называются *цианидами*, наиболее известными из которых являются цианиды натрия и калия. Это твердые вещества белого цвета, которые чрезвычайно ядовиты.

Растворы цианистого калия являются щелочными. Раствор цианистого калия окрашивается в красно-лакмусовый синий цвет и, следовательно, должен содержать гидроксильные ионы. Присутствие этих ионов объясняется следующим образом.

Хотя вода настолько слабо диссоциирована на свои ионы H⁺ и OH⁻, что для большинства целей мы можем пренебречь диссоциацией, тем не менее она диссоциирована в значительной степени. Синильная кислота является одной из самых слабых кислот и диссоциирует в крайне незначительной степени. Когда цианид, такой как цианистый калий, растворяется, он свободно диссоциирует, и ионы CN⁻ должны прийти в равновесие с ионами H⁺, полученными из воды:



Результатом такого равновесия является то, что значительное количество ионов H⁺ из воды превращается в недиссоциированные молекулы HCN. Но на каждый удаленный таким образом ион H⁺ остается свободным ион OH⁻, и это придаст раствору щелочные свойства.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Как вы можете доказать, что состав различных аллотропных форм углерода одинаков?
 2. Являются ли ламповая сажа и костная сажа аллотропными формами углерода? Будет ли выделяться равное количество тепла при сгорании по 1 г каждого из них?
 3. Как вы могли бы судить об относительной чистоте различных форм углерода?
 4. Помимо цвета, почему углерод должен быть полезен при приготовлении красок?
 5. Можно ли использовать асбестовые волокна для замены провода в защитной лампе?
 6. Почему большинство кислот разлагают карбонаты?
 7. Какое влияние окажет удвоение давления на растворимость углекислого газа в воде?
 8. Какое соединение образуется при введении диоксида углерода в раствор гидроксида аммония? Напишите уравнение.
 9. Напишите уравнения для получения K_2CO_3 ; из $BaCO_3$; из $MgCO_3$.
 10. В чем сходны углекислота и сернистая кислота?
 11. Приведите три причины, по которым реакция, протекающая при нагревании раствора карбоната кальциевой кислоты, завершается сама собой.
 12. Как вы могли бы отличить карбонаты от сульфитов?
 13. Как вы могли бы отличить кислород, водород, азот, закись азота и двуокись углерода?
 14. Можно ли заменить раствор гидроксида натрия раствором гидроксида кальция при тестировании на содержание диоксида углерода?
 15. Какой вес гидроксида натрия необходим для нейтрализации углекислоты, образующейся при действии соляной кислоты на 100 г карбоната кальция?
 16. Какой вес карбоната кальция потребуется для приготовления достаточного количества углекислого газа для насыщения 10 л воды при температуре 15°C и обычном давлении?
 17. Исходя из предположения, что карбид кальция стоит 12 центов за килограмм, какова будет стоимость количества, достаточного для выработки 100 литров ацетилена при 20°C и 740 мм рт. ст.?
 18. Как будет соотноситься объем определенного количества монооксида углерода с объемом диоксида углерода, образующегося при его сгорании, если измерения проводить при тех же условиях?
-

ГЛАВА XVIII

ПЛАМЯ,—ОСВЕТИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Условия, необходимые для воспламенения. Было замечено, что когда два вещества соединяются химическим путем с выделением света и тепла, акт соединения называется горением. Когда одно из веществ, подвергающихся горению, остается твердым при температуре, вызванной горением, может выделяться свет, но пламени нет. Таким образом, железная проволока, горящая в кислороде, выбрасывает сноп искр и ярко раскаляется, но пламени не видно. Однако, когда оба вещества представляют собой газы или пары при температуре, достигаемой при горении, акт соединения сопровождается возникновением пламени.

Пламя от горящих жидкостей или твердых частиц. Многие вещества, которые являются жидкостями или твердыми веществами при обычных температурах, горят пламенем, потому что тепло горения медленно испаряет их, и пламя возникает из-за соединения этого пара с газом, поддерживающим горение.

Поддерживает горение. Считается, что газ, окружающий пламя и составляющий атмосферу, в которой происходит горение, поддерживает горение. Другой газ, который выбрасывается в эту атмосферу, называется горючим газом. Таким образом, при обычном сжигании угольного газа в воздухе угольный газ считается горючим, в то время как воздух рассматривается как поддерживающий горение. Однако эти термины полностью относительны, поскольку струя воздуха, выбрасываемая в атмосферу угольного газа, будет гореть при воспламенении, причем угольный газ поддерживает горение. Обычно, когда мы говорим, что газ горюч, мы имеем в виду, что он горюч в атмосфере воздуха.

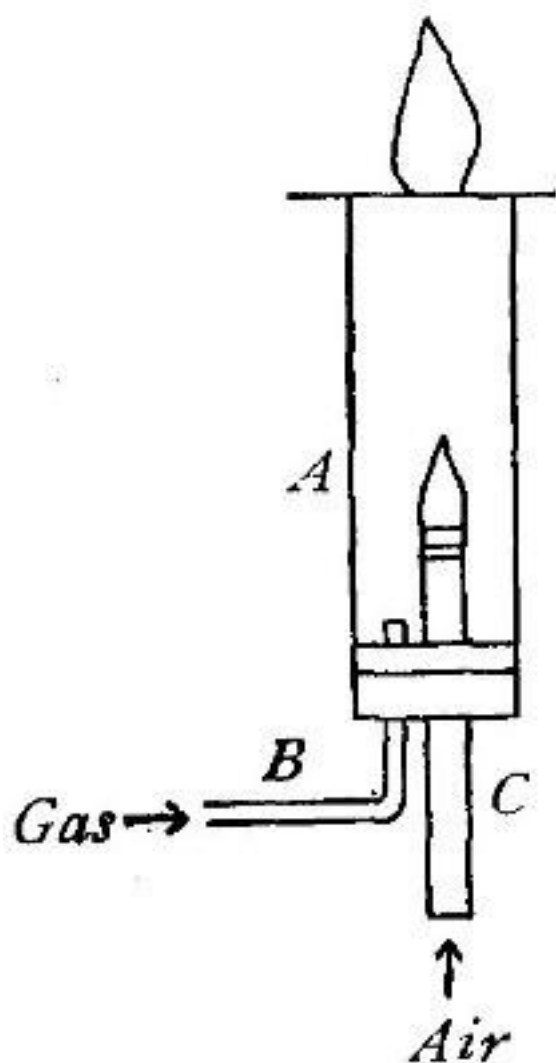


Рис. 62

Любой газ может способствовать горению. То, что термины *горючий* и *поддерживающий горение* являются просто относительными, можно показать следующим образом: Дымоход для лампы *A* снабжен пробкой и стеклянными трубками, как показано на рис. 62. Трубка *C* должна иметь диаметр от 12 до 15 мм. Тонкий лист асбеста, в котором вырезано круглое отверстие диаметром около 2 см, помещается поверх дымохода. Отверстие в асбесте закрывается ладонью, и газ поступает в дымоход через трубу *B*. Воздух из дымохода вскоре выводится через трубу *C*, а затем сам газ загорается на нижнем конце этой трубы. Теперь руку убирают от отверстия в асбесте, когда пламя на конце трубы сразу же поднимается и появляется на конце внутри дымохода, как показано на рисунке. Избыток угольного газа теперь выходит через отверстие в асбесте и может загореться. Пламя в верхней части асбестовой плиты возникает из-за сгорания угольного газа в воздухе, в то время как пламя внутри дымохода возникает из-за сгорания воздуха в угольном газе, при этом воздух всасывается через трубу выходящим газом.

Появление пламени. Пламя, вызванное соединением водорода и кислорода, почти бесцветное и невидимое. Хлор и водород соединяются бледно-фиолетовым пламенем, монооксид углерода сгорает в кислороде синим пламенем, в то время как аммиак горит темно-желтым пламенем. Таким образом, цвет и внешний вид пламени часто весьма характерны для конкретного горения, которое их вызывает.

Структура пламени. Когда газ, подвергающийся горению, выходит из круглого отверстия в атмосферу газа, поддерживающего горение, как в случае с горелкой Бунзена (рис. 63), пламя обычно имеет коническую форму. Он состоит из нескольких отдельных конусов, расположенных один внутри другого, граница между которыми отмечена различиями в цвете или яркости. В простейшем пламени, хорошим примером которого является горение водорода в кислороде, этих конусов всего два: внутренний, образованный несгоревшим газом, и внешний, обычно более или менее светящийся, состоящий из соединяющихся газов. Этот внешний слой, в свою очередь, окружен третьей оболочкой из продуктов сгорания; эта оболочка иногда невидима, как в данном случае, но иногда слабо светится. Нижняя часть внутреннего конуса пламени довольно холодная и состоит из несгоревшего газа. Ближе к вершине внутреннего конуса газ нагрелся до высокой температуры из-за окружающей его горячей оболочки. При достижении источника горения снаружи температура значительно превышает температуру его растопки, и за этим следует горение с выделением большого количества тепла. Таким образом, область горения сразу за внутренним конусом является самой горячей частью пламени.



Рис. 63

Окисляющее и восстанавливающее пламя. Поскольку верхушка внешнего конуса состоит из очень горячих продуктов сгорания, смешанных с кислородом воздуха, вещество, способное к окислению, помещенное в эту часть пламени, становится очень горячим и легко окисляется.

Кислород, с которым он соединяется, поступает, конечно, из атмосферы, а не из продуктов сгорания. Этот внешний кончик пламени называется *окисляющим пламенем*.

На вершине внутреннего конуса условия совершенно иные. Эта область состоит из сильно нагретого горючего газа, который еще не достиг уровня кислорода.

Если в эту область пламени поместить вещество, богатое кислородом, такое как оксид металла, то нагретые газы соединяются с содержащимся в них кислородом, и вещество восстанавливается. Эта часть пламени называется *уменьшающим пламя*. Это пламя используется для тестирования определенных веществ, особенно минералов. Для этой цели их получают путем вдувания в небольшое светящееся пламя Бунзена с одной стороны через паяльную трубку. Это трубка формы, показанной на рис. 64. Пламя направлено любым желаемым образом и имеет очень четко обозначенные области окисления и восстановления (рис. 65). Он не светится по тем же причинам, по которым не светится пламя открытой горелки Бунзена, газы из легких служат для подачи кислорода и разбавления горючего газа.

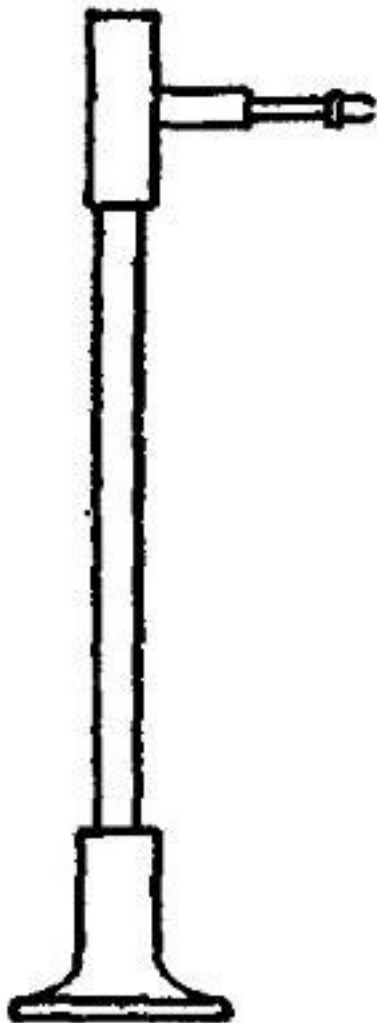


Рис. 64

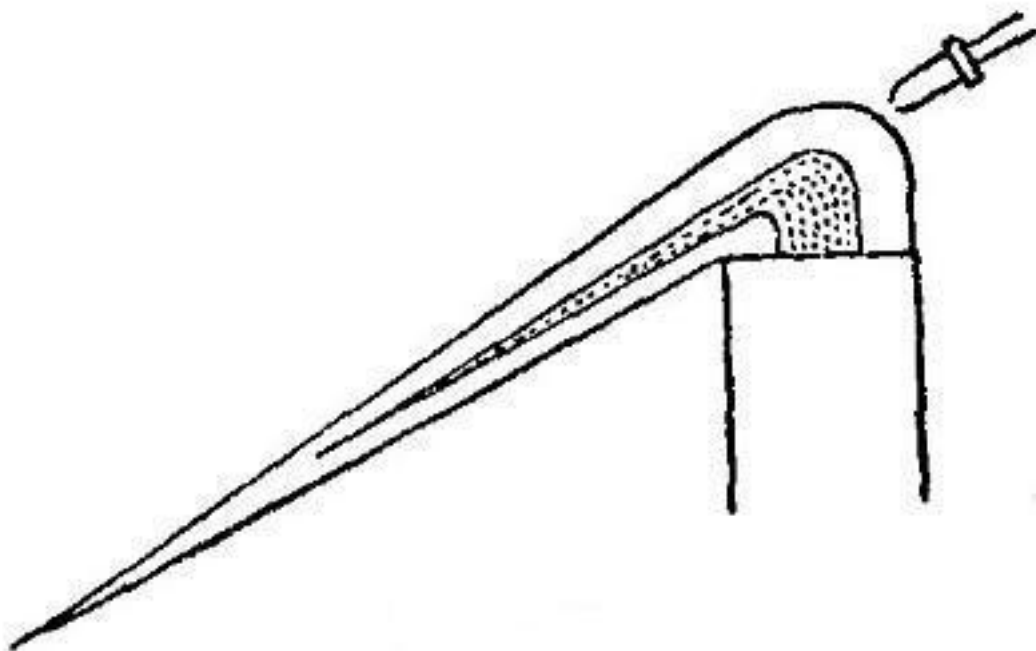


Рис. 65

Яркость пламени. Яркость пламени обусловлена рядом различных причин и, следовательно, может быть увеличена или уменьшена несколькими способами.

1. *Присутствие твердого вещества.* Наиболее очевидной из этих причин является присутствие в пламени раскаленного твердого вещества. Таким образом, меловая пыль, просеянная в несветящееся пламя, придает ему светящийся вид. Когда углеводороды входят в состав горючего газа, как это происходит почти во всех осветительных газах и маслах, в процессе горения обычно высвобождается некоторое количество углерода. Он сильно нагревается от пламени и раскаляется добела, испуская свет. При хорошо регулируемом пламени он впоследствии сгорает, но при недостаточном поступлении кислорода улетучивается из пламени в виде ламповой сажи. То, что он временно присутствует в хорошо горящем светящемся пламени, можно продемонстрировать, подержав холодный предмет, например небольшую посуду для выпаривания, в пламени в течение нескольких секунд. Этот холодный предмет охлаждает углерод ниже температуры его воспламенения, и он оседает на предмете в виде сажи.

2. *Давление.* Вторым фактором, влияющим на яркость пламени, является давление, при котором горят газы. При повышенном давлении в данном объеме газа содержится больше вещества, и химическое действие происходит более энергично, чем при разрежении газов. Следовательно, выделяется больше тепла и света. Свеча, горящая на высокой горе, дает меньше света, чем когда она горит на уровне моря.

Если газ разбавить негорючим газом, эффект будет таким же, как при разрежении, поскольку при этих условиях в данном объеме горючего газа меньше.

3. *Температура.* Яркость также зависит от температуры, достигаемой при горении. Как правило, чем горячее пламя, тем больше яркость; следовательно, охлаждение газов перед сгоранием уменьшает яркость пламени, которое они будут производить, потому что это снижает температуру, достигаемую при сгорании. Таким образом, яркость пламени Бунзена в

значительной степени уменьшается из-за воздуха, всасываемого вместе с газом. Отчасти это связано с тем, что горящий газ разрежается и охлаждается всасываемым воздухом. Кислород, таким образом вводимый в пламя, также вызывает сгорание горячих частиц углерода, которые в противном случае придавали бы пламени яркий оттенок.

Осветительные и топливные газы. Ряд смесей горючих газов, состоящих в основном из соединений углерода и водорода, находят широкое применение для производства света и тепла. Тремя основными разновидностями являются угольный газ, водяной газ и природный газ. Использование газообразного ацетилена уже упоминалось.

Угольный газ. Угольный газ получают путем нагревания каменного угля в больших ретортах вне контакта с воздухом. Мягкий или битуминозный уголь содержит, помимо большого количества углерода, значительные количества соединений водорода, кислорода, азота и серы. При дистилляции азот выделяется частично в виде аммиака и цианидов и частично в виде свободного газообразного азота; сера превращается в сероводород, сероуглерод и оксиды серы; кислород - в воду и оксиды углерода. Оставшийся водород высвобождается частично в виде водорода, а частично в сочетании с углеродом в форме углеводов. Наиболее важным из них является метан с меньшими количествами многих других, некоторые из которых при обычных температурах являются жидкими или твердыми веществами. Большая часть углерода остается в виде кокса и ретортного углерода.

Производство угольного газа. При производстве угольного газа необходимо отделять от летучих компонентов, образующихся при нагревании угля, все те вещества, которые являются твердыми или жидкими при обычной температуре, поскольку они могут засорить газовые трубы. Определенные газообразные компоненты, такие как сероводород и аммиак, также должны быть удалены. Используемый для этого метод показан на рис. 66. Уголь нагревают в герметичных ретортах, показанных на рисунке А. Летучие продукты выходят через трубу Х и, пузырясь, попадают в смолистую жидкость в большой трубе В, известной как *гидравлическая магистраль*, которая проходит под прямым углом к ретортам. Здесь осаждается большая часть твердых и жидких продуктов, образуя смолистую массу, известную как *каменноугольная смола*. Большая часть аммиака также остается растворенной в этой жидкости. Затем частично очищенный газ поступает в трубы С, которые служат для его охлаждения и дальнейшего удаления твердых и жидких веществ. Затем газ поступает в D, который заполняется коксом, на который распыляется струя воды. Вода еще больше охлаждает газ и в то же время частично удаляет такие газообразные продукты, как сероводород и аммиак, которые растворимы в воде. ВЕ газ проходит через некоторый материал, такой как известь, который удаляет последние части соединений серы, а также большую часть присутствующего диоксида углерода. Из E газ поступает в большой газгольдер F, из которого он распределяется по трубам к местам его сжигания.

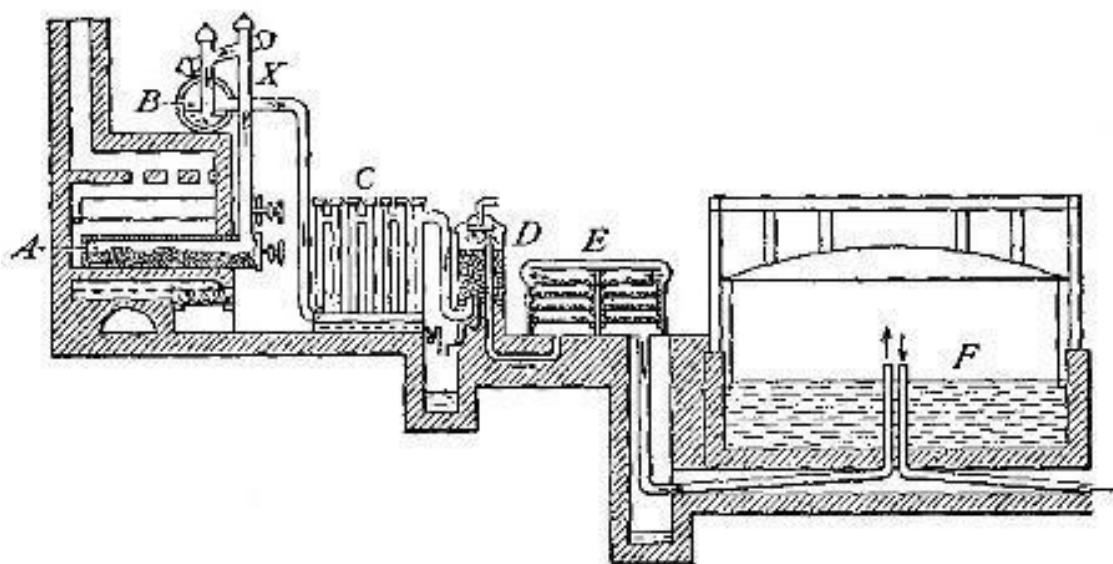
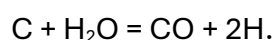


Рис. 66

Из одной тонны хорошего газового угля получается примерно 10 000 кубических футов газа, 1400 фунтов кокса, 120 фунтов смолы и 20 галлонов. из аммиачного раствора.

Большое значение имеет не только аммиак, получаемый при производстве газа, но и каменноугольная смола, которая также служит источником многих очень полезных веществ, как будет объяснено в главе XXXII.

Водяной газ. Водяной газ по существу представляет собой смесь монооксида углерода и водорода. Его получают путем пропускания пара над очень горячим антрацитовым углем, когда происходит реакция, показанная в следующем уравнении:



Когда требуется просто произвести нагрев, газ сразу же готов к использованию. При изготовлении для осветительных целей он должен быть обогащен, то есть должны быть добавлены осветляющие вещества, поскольку и монооксид углерода, и водород горят несветящимся пламенем. Это достигается путем подачи его в нагреватели, содержащие сильно нагретые нефтяные масла. Газ поглощает углеводородные газы, образующиеся при разложении нефтяных масел, которые заставляют его гореть ярким пламенем.

Водяной газ очень эффективен в качестве топлива, поскольку и монооксид углерода, и водород горят очень горячим пламенем. Он имеет слабый запах и очень ядовит. Поэтому его использование сопряжено с определенным риском, поскольку утечки в трубах, скорее всего, останутся незамеченными.

Природный газ. Это вещество, столь распространенное во многих населенных пунктах, сильно различается по составу, но состоит в основном из метана. При использовании в целях освещения его обычно сжигают в горелке, напоминающей открытую бунзеновскую, причем освещение обеспечивается плафоном накаливания. Так обстоит дело со знакомой горелкой

Welsbach. Вопреки часто делаемым заявлениям, природный газ не содержит свободного водорода.

ТАБЛИЦА СОСТАВА ГАЗОВ

	Пенсильвания природного газа,	угля газа,	воды, газа	, обогащенного водяного газа
водород		41.3	52.88	30.00
метана	90.64	43.6	2.16	24.00
освещение		3.9		12.05
окиси углерода		6.4	36.80	29.00
углекислого газа	0.30	2.0	3.47	0.30
азота	9.06	1.2	4.69	2.50
кислорода		0.3		1.50
паров		1.5		1.50
углеводородов				

Это анализ реальных образцов, и его можно принять за среднее значение для различных типов газов. Любой из этих показателей может значительно отличаться. Азот и кислород в большинстве случаев образуются из-за незначительной примеси воздуха, которую трудно полностью исключить при производстве газов и обращении с ними.

Виды топлива. В качестве топлива используются различные вещества, наиболее важными из которых являются древесина, уголь и различные газы, упомянутые выше. Древесина состоит в основном из соединений углерода, водорода и кислорода. Приведен состав угля и топливных газов. Поскольку эти виды топлива состоят в основном из углерода и водорода или их соединений, основными продуктами сгорания являются углекислый газ и вода. Практика обогрева помещений переносными газовыми или керосиновыми плитами без возможности удаления продуктов сгорания должна быть осуждена, поскольку углекислый газ образуется в достаточных количествах, чтобы сделать воздух непригодным для дыхания. Помещения, отапливаемые таким образом, также становятся очень влажными из-за большого количества водяного пара, образующегося при горении и который в холодную погоду конденсируется на оконном стекле, заставляя его "потеть". И уголь, и древесина содержат определенное количество минеральных веществ, которые составляют золу.

Электрическая печь. В последние годы электрические печи нашли широкое применение в операциях, требующих очень высокой температуры. Можно легко достичь температуры до 3500 °, в то время как температура самого горячего кислородно-водородного пламени ненамного превышает 2000 °. Эти печи сконструированы по одному из двух основных принципов.

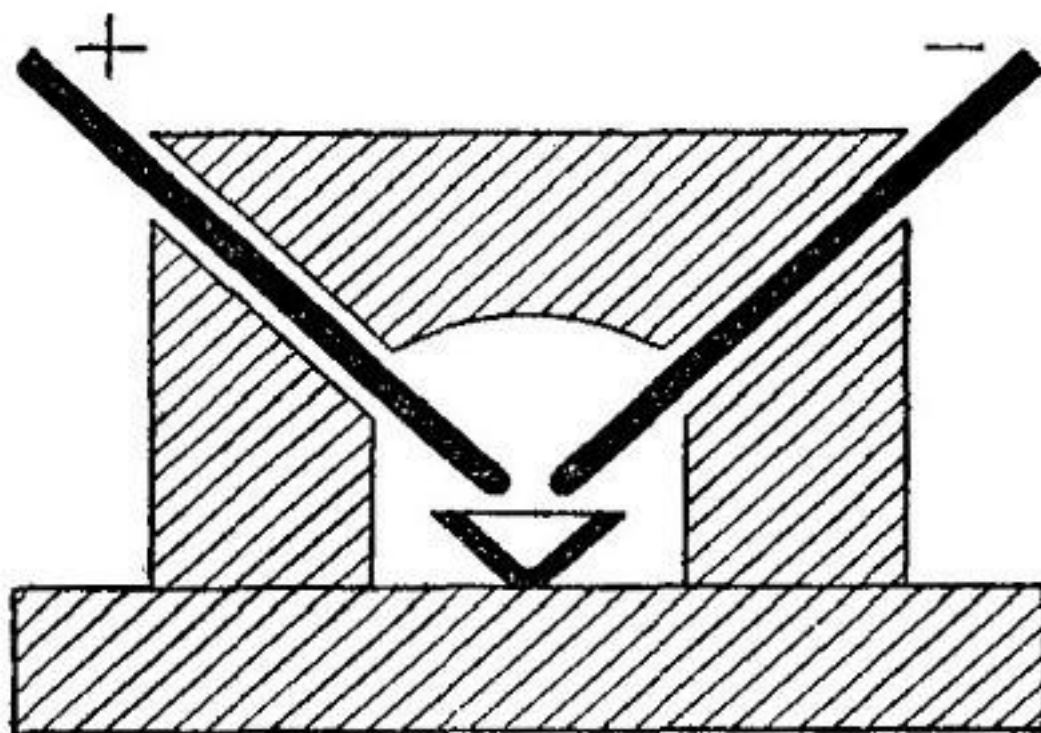


Рис. 67

1. *Дуговые печи.* В первом типе источником тепла является электрическая дуга, образующаяся между угольными электродами, немного отстоящими друг от друга, как показано на рис. 67. Нагреваемое вещество помещают в сосуд, обычно графитовый тигель, непосредственно под дугой. Electrodes and the crucible are surrounded by materials, which melt with great difficulty, such as magnesia oxide, at the same time the walls of the furnace have such a shape, so that the heat is reflected downwards, to the contents of the crucible.

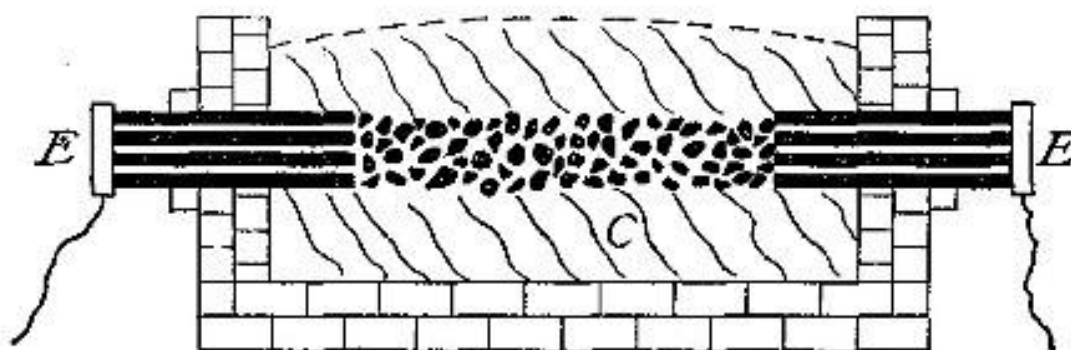


Рис. 68

2. *Печи сопротивления.* В печах другого типа тепло выделяется за счет сопротивления, оказываемого току при его прохождении через печь. В простейшем виде это может быть представлено на рис. 68. Печь представляет собой всего лишь прямоугольную коробку, сложенную из незакрепленных кирпичей. Electrodes *E*, each of which consists of a bundle of carbon rods, enter through the walls of the furnace. Materials *C*, subjected to heating, are poured into the furnace up to the electrodes, and a layer of finely ground coke is laid in such a way that it stretches from one electrode to the other. Then the bulk of the charge is placed on top of the coke. When passing through the finely ground coke, the electric current encounters a great resistance. At the same time, a large amount of heat is released, and

шихта, окружающая кокс, нагревается до очень высокой температуры. Преимущество этого типа печей заключается в том, что температуру можно регулировать с любой желаемой интенсивностью.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Почему древесный уголь обычно горит без пламени? Как вы объясняете пламя, которое иногда наблюдается при горении?
 2. Как вы объясняете тот факт, что свеча горит пламенем?
 3. Какими двумя свойствами должен обладать кожух, используемый в лампе Вельсбаха?
 4. (a) В каких отношениях использование вельсбахской мантии напоминает использование извести в кальциевом свете? (b) Если бы мантия была сделана из углерода, служила бы она той же цели?
 5. Подходит ли антрацитовый уголь для производства угольного газа?
 6. Как вы могли бы доказать образование углекислого газа и воды при сгорании осветительных газов?
 7. Предложите вероятный способ образования природного газа.
 8. Уголь часто содержит сульфид железа. (a) Какие два соединения серы, вероятно, образуются при производстве газа из такого угля? (b) Предложите какой-нибудь подходящий метод удаления этих соединений.
 9. Почему использование мехов в кузнечном горне вызывает более сильный жар?
 10. Какой объем кислорода необходим для сжигания 100 л болотного газа и какой объем углекислого газа образовался бы при измерении всех газов в стандартных условиях?
 11. Предположим, что необходимо сжечь кубометр природного газа Пенсильвании, измеренный в стандартных условиях. Сколько воды по весу получится?
-

ГЛАВА XIX

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ, АТОМНЫЕ МАССЫ, ФОРМУЛЫ

Введение. В главе, посвященной атомной теории, было показано, что если бы было верно, что два элемента, соединяясь с образованием соединения, всегда сочетаются в соотношении одного атома одного элемента к одному атому другого элемента, было бы очень легко подобрать цифры, которые представляли бы относительные веса различных атомов. Было бы необходимо только выбрать какой-то один элемент в качестве стандарта и определить вес каждого элемента, который сочетается с определенным весом (скажем, 1 г.) стандартного элемента. Полученные таким образом цифры, очевидно, представляют собой относительные веса атомов.

Но закон кратной пропорции сразу напоминает нам, что два элемента могут соединяться в нескольких пропорциях; и нет простого способа определить количество атомов, присутствующих в молекуле любого соединения. Следовательно, проблема определения относительных атомных весов не из легких. Теперь мы должны обратиться к решению этой проблемы.

Метод определения атомных весов Дальтона. Когда Дальтон впервые выдвинул атомную теорию, он попытался решить эту проблему очень простыми методами. Он считал, что, когда известно только одно соединение двух элементов, разумно предположить, что оно содержит по одному атому каждого элемента. Поэтому он дал формулу HO для воды и HN для аммиака. Когда было известно более двух соединений, он предположил, что наиболее известное или наиболее стабильное из них имеет простую формулу. Затем он определил атомный вес, как объяснялось выше. Полученные им результаты были противоречивыми и очень далекими от удовлетворительных, и вскоре стало ясно, что необходимо найти какой-то другой метод, основанный на гораздо более научных основаниях, чтобы определить, в каких соединениях присутствует по одному атому каждого элемента, если таковые имеются.

Определение атомных весов. При определении атомного веса элемента используются три отдельных этапа: (1) определение эквивалента, (2) определение молекулярных масс его соединений и (3) вычитание точного атомного веса из эквивалента и молекулярных масс.

1. Определение эквивалента. Под эквивалентом элемента понимается вес элемента, который будет сочетаться с фиксированным весом какого-либо другого элемента, выбранного в качестве стандарта. Уже объяснялось, что кислород был выбран в качестве стандартного элемента для определения атомных весов с весом 16. Этот же стандарт будет очень хорошо служить стандартом для эквивалентов. *Эквивалентом элемента является вес элемента, который соединится с 16 г кислорода.* Таким образом, 16 г кислорода соединяются с 16,03 г серы, 65,4 г цинка, 215,86 г серебра, 70,9 г хлора. Таким образом, эти цифры представляют эквивалентные веса этих элементов.

Отношение атомных весов к эквивалентам. Согласно атомной теории, комбинация всегда имеет место между целыми числами атомов. Таким образом, один атом соединяется друг с другом, или с двумя, или с тремя; или два атома могут объединиться с тремя, или три с пятью, и так далее.

Когда кислород соединяется с цинком, комбинация должна быть между определенным количеством атомов двух типов. Эксперимент показывает, что эти два элемента соединяются в соотношении 16 г кислорода к 65,4 г цинка. Если один атом кислорода соединяется с одним атомом цинка, то это соотношение должно быть соотношением весов двух атомов. Если один атом кислорода соединится с двумя атомами цинка, то соотношение между весами двух атомов составит 16: 32,7. Если два атома кислорода соединятся с одним атомом цинка, то соотношение по массе между двумя атомами составит 8: 65,4. Следовательно, очевидно, что реальный атомный вес элемента должен быть кратен эквиваленту; другими словами, эквивалент, умноженный на $\frac{1}{2}$, 1, 2 или 3, даст атомный вес.

Объединение весов. Между эквивалентами различных элементов сохраняется очень интересная взаимосвязь. Мы только что видели, что цифры 16.03, 65.4, 215.86 и 70.9 являются эквивалентами соответственно серы, цинка, серебра и хлора. Эти же цифры представляют

весовые соотношения, в которых эти элементы сочетаются между собой. Таким образом, 215,86 г серебра соединяется с 70,9 г хлора и с $2 \times 16,03$ г серы. 65,4 г цинка соединяется с 70,9 г хлора и $2 \times 16,03$ г серы.

Взяв эквивалент или некоторое его кратное, можно получить значение для каждого элемента, которое будет представлять его объединяющее значение, и по этой причине называется *егообъединяющим весом*. Важно отметить, что тот факт, что для каждого элемента может быть получен суммарный вес, не является частью теории, а является прямым результатом эксперимента.

Элементы, имеющие более одного эквивалента. Следует помнить, что кислород соединяется с водородом в двух соотношениях. В одном случае 16 г кислорода соединяются с 2,016 г водорода с образованием воды; в другом 16 г кислорода соединяются с 1,008 г водорода с образованием диоксида водорода. Таким образом, эквиваленты водорода равны 2,016 и 1,008. Барий соединяется с кислородом в двух пропорциях: в оксиде бария соотношение составляет 16 г кислорода к 137,4 г бария; в диоксиде бария соотношение составляет 16 г кислорода к 68,7 г бария.

В каждом случае один эквивалент просто кратен другому, поэтому тот факт, что эквивалентов может быть два, не увеличивает неопределенность. Все, что мы знали раньше, это то, что истинный атомный вес несколько кратен эквивалентному.

2. Определение молекулярных масс. Чтобы решить вопрос о том, какой кратный эквивалент правильно представляет атомный вес элемента, было сочтено необходимым разработать метод определения молекулярных масс соединений, содержащих рассматриваемый элемент. Поскольку молекулярный вес соединения представляет собой просто сумму весов всех присутствующих в нем атомов, казалось бы, невозможно определить молекулярный вес соединения, не зная предварительно атомных весов составляющих его атомов и того, сколько атомов каждого элемента присутствует в молекуле. Но были обнаружены определенные факты, которые указывают на способ, которым это можно сделать.

Гипотеза Авогадро. Мы видели, что законы Бойля, Шарля и Гей-Люссака применимы ко всем газам, независимо от их химического характера. Это привело бы к выводу, что структура газов должна быть довольно простой и что она практически одинакова во всех газах.

В 1811 году итальянский физик Авогадро предположил, что если мы предположим, что все газы при одинаковых условиях температуры и давления содержат одинаковое количество молекул в данном объеме, то получим вероятное объяснение простоты газовых законов. Трудно доказать истинность этой гипотезы простым экспериментом, но известно так много фактов, которые полностью согласуются с этим предположением, что нет никаких сомнений в том, что оно выражает истину. Гипотезу Авогадро можно сформулировать так: *равные объемы всех газов при одинаковых условиях температуры и давления содержат одинаковое количество молекул*.

Гипотеза Авогадро и молекулярные массы. Предполагая, что гипотеза Авогадро верна, мы имеем очень простой способ определения относительного веса молекул; ибо, если равные объемы двух газов содержат одинаковое количество молекул, веса двух объемов должны быть в том же соотношении, что и веса отдельных молекул, которые они содержат. Если мы примем

какой-то один газ в качестве стандарта, мы сможем выразить веса всех других газов по сравнению с этим, и те же цифры будут выражать относительные веса молекул, из которых состоят газы.

Кислород в качестве стандарта. Важно, чтобы для определения молекулярных масс был принят тот же стандарт, что и для определения атомных масс и эквивалентов, чтобы эти три значения могли гармонизировать друг с другом. Соответственно, лучше всего использовать кислород в качестве стандартного элемента для сравнения молекулярных масс других газов, следя за тем, чтобы атом кислорода был равен 16.

Молекула кислорода состоит из двух атомов. Однако нельзя упускать из виду один момент. Мы хотим, чтобы наша единица измерения, *атом* кислорода, была равна 16. Только что предложенный метод сравнения весов газов сравнивает молекулы газов с *молекулой* кислорода. Являются ли молекула и атом кислорода одним и тем же? Ответ на этот вопрос можно найти из следующих соображений.

Мы видели, что когда пар образуется в результате соединения кислорода и водорода, два объема водорода соединяются с одним объемом кислорода, образуя два объема пара. Предположим, что один объем кислорода содержит 100 молекул; тогда два объема пара должны, согласно гипотезе Авогадро, содержать 200 молекул. Но каждая из этих 200 молекул должна содержать по крайней мере один атом кислорода, или всего 200, и эти 200 атомов произошли от 100 молекул кислорода. Отсюда следует, что каждая молекула кислорода должна содержать по крайней мере два атома кислорода.

Очевидно, это рассуждение просто показывает, что в молекуле кислорода есть *по крайней мере* два атома. Их может быть и больше, но поскольку доказательств этому нет, мы предполагаем, что молекула содержит только два атома.

Очевидно, что если мы хотим сохранить значение 16 для атома кислорода, мы должны принять вдвое большее значение, или 32, для значения молекулы кислорода, используя его в качестве стандарта для определения молекулярных масс.

Определение молекулярных масс газов по их весу по сравнению с кислородом.

Предполагая, что молекулярная масса кислорода равна 32, гипотеза Авогадро дает нам готовый способ определения молекулярной массы любого другого газа, поскольку все, что требуется, - это знать его вес по сравнению с весом равного объема кислорода. Например, экспериментально установлено, что 1 л хлора весит в 2,216 раза больше, чем 1 л кислорода. Следовательно, молекулярная масса хлора должна составлять $2,216 \times 32$, или 70,91.

Если вместо сравнения относительных весов 1 л двух газов мы выберем такой объем кислорода, который будет весить 32 г, или вес в граммах, соответствующий молекулярной массе газа, расчет значительно упрощается. Было обнаружено, что 32 г кислорода при стандартных условиях равны 22,4 л. Этот же объем водорода весит 2,019 г; хлора - 70,9 г; соляной кислоты - 36,458 г. Массы этих равных объемов должны быть пропорциональны их молекулярным массам, и поскольку масса кислорода равна величине его молекулярной массы, то и массы 22,4 л других газов будут равны величине их молекулярных масс.

В качестве резюме мы можем сделать следующее утверждение: *Молекулярную массу любого газа можно определить, рассчитав массу 22,4 л газа, измеренную в стандартных условиях.*

Определение молекулярных масс по плотности газов. В реальном эксперименте легче определить плотность газа, чем вес определенного его объема. Плотность газа обычно определяется как его вес по сравнению с весом равного объема воздуха. Определив плотность газа, его вес по сравнению с кислородом можно определить, умножив его плотность на соотношение между весами воздуха и кислорода. Это соотношение равно 0,9046. Чтобы сравнить его с нашим стандартом атомных весов, мы должны дополнительно умножить его на 32, поскольку стандарт равен 1/32 веса молекул кислорода. Затем выполняются следующие шаги:

1. Определите плотность газа (его массу по сравнению с воздухом).
2. Умножьте на 0,9046, чтобы сравнить с молекулами кислорода.
3. Умножьте на 32, чтобы сравнить с единицей измерения атомного веса.

Таким образом, мы имеем формулу:

молекулярная масса = плотность $\times$ 0,9046 $\times$ 32;

или, еще короче,

$M. = D. \times 28.9.$

Значение, полученное этим методом для определения молекулярных масс, конечно, согласуется с значением, полученным при расчете массы 22,4 л газа, поскольку оба метода основаны на одних и тех же принципах.

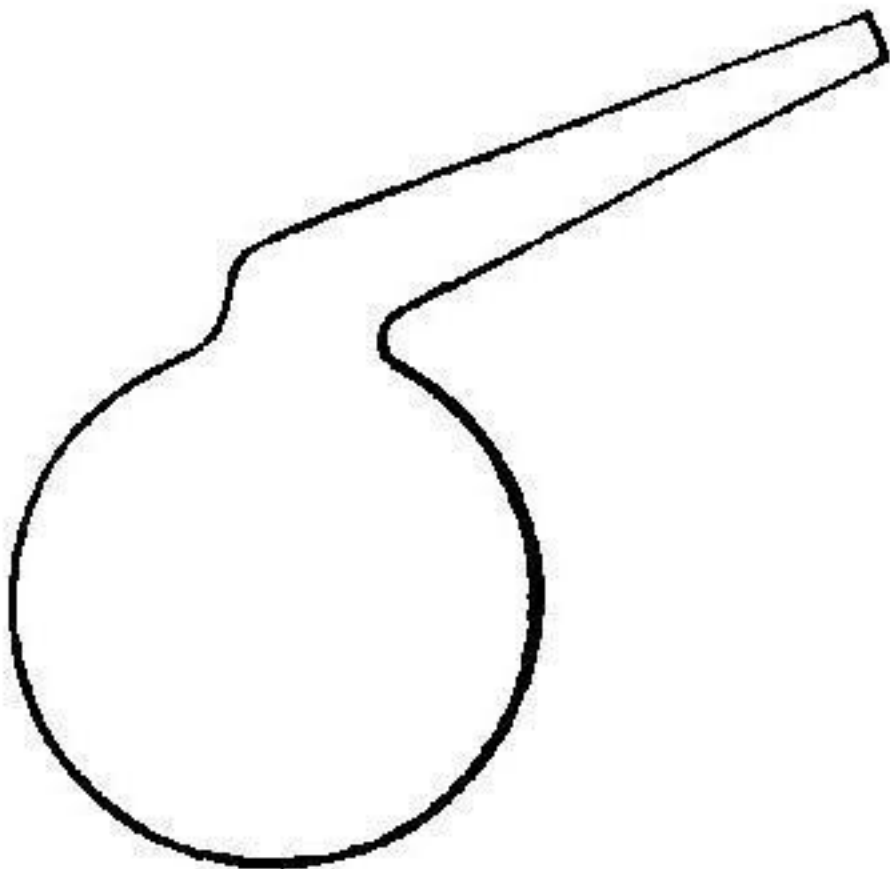


Рис. 69

Определение плотностей газов. Относительные веса равных объемов двух газов могут быть легко определены. Ниже приведен один из используемых методов. Небольшая колба, такая, как показана на рис. 69, заполняется одним из газов, и после определения температуры и давления колбу закупоривают и взвешивают. Затем отламывают кончик герметичного конца, наполняют колбу вторым газом и определяют его вес. Если из этих двух взвешиваний вычесть вес пустой колбы, то можно легко определить относительный вес газов.

3. Вычитание атомных масс из молекулярных масс и эквивалентов. Теперь мы увидели, как можно получить эквивалент элемента и молекулярную массу соединений, содержащих этот элемент. Давайте посмотрим, как можно решить, какое кратное эквиваленту действительно является истинным атомным весом. В качестве примера предположим, что эквивалент азота был найден равным 7,02 и что желательно получить его атомный вес. Следующим шагом является получение молекулярных масс большого числа соединений, содержащих азот. Для этого потребуется следующее:

	ПЛОТНОСТЬ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТА	ПРИБЛИЗИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА ($D \cdot 28,9$)	ПРОЦЕНТНОЕ СОДЕРЖАНИЕ АЗОТА По РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТА	ДОЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ, ПРИХОДЯЩАЯСЯ На
газообразный азот	0,9671	27,95	100,00	27,95

Закись азота	1,527	44,13	63,70	27,11
Оксид азота	1,0384	30,00	46,74	14,02
Перекись азота	1,580	45,66	30,49	13,90
Аммиак	0,591	17,05	82,28	14,03
Азотная кислота	2,180	63,06	22,27	14,03
Синильная кислота	0,930	26,87	51,90	13,94

Метод расчета. Плотности различных газов в первом столбце этой таблицы определены экспериментальным путем и являются довольно точными, но не совсем таковыми. Путем умножения этих плотностей на 28,9 получают молекулярные массы соединений, указанные во втором столбце. С помощью химического анализа можно определить процентный состав этих веществ, а процентное содержание азота в них, определенное с помощью анализа, приведено в третьей колонке. Если каждую из этих молекулярных масс по очереди умножить на процентное содержание азота в соединении, то результатом будет вес азота в молекулярной массе соединения. Это будет сумма весов атомов азота в молекуле. Эти значения приведены в четвертом столбце таблицы.

Если таким образом будет изучено большое количество соединений, содержащих азот, то вполне вероятно, что в список будет включено по крайней мере одно вещество, молекула которого содержит один атом азота. В этом случае цифра в четвертом столбце будет представлять собой приблизительный атомный вес азота. При сравнении значений для азота в таблице будет видно, что число, равное приблизительно 14, является наименьшим, а остальные кратны этому значению. Следовательно, эти соединения более высокой ценности содержат в молекуле более одного атома азота.

Точное определение атомных весов. Молекулярные массы не могут быть определены очень точно, и, следовательно, доля азота в них немного неопределенна, как видно из таблицы. Все, что мы можем сказать с помощью этого метода, это то, что истинный вес очень близок к 14. Эквивалент, однако, может быть определен очень точно, и мы видели, что он несколько кратен истинному атомному весу. Поскольку определения молекулярной массы показали, что в случае азота атомный вес близок к 14, и мы нашли эквивалент равным 7,02, очевидно, что истинный атомный вес в два раза больше эквивалентного, или $7,02 \times 2 = 14,04$.

Краткие сведения. Таким образом, это шаги, необходимые для установления атомного веса элемента.

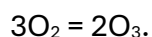
1. Точно определите эквивалент с помощью анализа.
2. Определите молекулярную массу большого количества соединений элемента и путем анализа часть молекулярной массы, приходящуюся на данный элемент. Наименьшее полученное таким образом число будет приблизительно соответствовать атомному весу.

3. Умножьте эквивалент на небольшое целое число (обычно 1, 2 или 3), что даст число, очень близкое к приближительному атомному весу. Полученная таким образом цифра и будет истинным атомным весом.

Молекулярные массы элементов. Следует отметить, что молекулярная масса азота, полученная путем умножения его плотности на 28,9, равна 28,08. Однако атомный вес азота, полученный в результате изучения его газообразных соединений, составляет 14,04. Самое простое объяснение, которое можно дать этому, состоит в том, что газообразный азот состоит из молекул, каждая из которых содержит два атома. В этом отношении он напоминает кислород, поскольку мы видели, что совершенно иная линия рассуждений приводит нас к мысли, что молекула кислорода содержит два атома. Когда мы хотим обозначить молекулы этих газов, следует использовать символы N_2 и O_2 . Когда мы хотим просто показать веса, участвующие в реакции, в этом нет необходимости.

Плотности паров многих элементов показывают, что, подобно кислороду и азоту, их молекулы состоят из двух атомов. В других случаях, особенно среди металлов, молекула и атом идентичны. Еще у других элементов в молекулах четыре атома.

В то время как кислород содержит в своих молекулах два атома, изучение озона привело к выводу, что их у него три. Следовательно, образование озона из кислорода можно представить уравнением



Другие методы определения молекулярных масс. Следует отметить, что закон Авогадро дает нам метод, с помощью которого мы можем определить относительные веса молекул двух газов, поскольку он позволяет нам определить, когда мы имеем дело с равным количеством молекул двух видов. Если мы сможем получить эту информацию каким-либо другим способом, мы сможем использовать полученные таким образом знания для определения молекулярных масс двух веществ.

Законы Рауля. Были открыты два закона, которые дают нам именно такую информацию. Они известны как законы Рауля и могут быть сформулированы следующим образом:

1. *Когда массы веществ, пропорциональные их молекулярным массам, растворяются в одном и том же количестве растворителя, повышение температуры кипения в каждом случае одинаково.*

2. *Когда массы веществ, пропорциональные их молекулярным массам, растворяются в растворителе одинакового веса, снижение температуры замерзания в каждом случае одинаково.*

Пользуясь преимуществами этих законов, можно определить, когда два раствора содержат одинаковое количество молекул двух растворенных веществ, и, следовательно, относительные молекулярные массы двух веществ.

Закон Дюлонга и Пти. В 1819 году Дюлонг и Пети обнаружили очень интересную зависимость между атомным весом элемента и его удельной теплоемкостью, которая справедлива для элементов в твердом состоянии. Если два твердых вещества одинакового веса, скажем, свинец

и серебро, нагревать в одном и том же диапазоне температур, например, от 10° до 20°, то обнаруживается, что требуется очень разное количество тепла. Количество тепла, необходимое для изменения температуры твердого вещества или жидкости на определенную величину по сравнению с количеством, необходимым для изменения температуры равного веса воды на ту же величину, называется ее удельной теплоемкостью. Дюлон и Пети открыли следующий закон: *Удельная теплоемкость элемента в твердой форме, умноженная на его атомный вес, приблизительно равна константе 6,25.* То есть,

при. вес. $\times$ sp. ht. = 6,25.

Следовательно,

$$\text{по массе} = \frac{6,25}{\text{sp. ht.}}$$

Этот закон не очень точен, но с его помощью часто можно определить, какое кратное эквиваленту значение имеет реальный атомный вес. Таким образом, экспериментально установлено, что удельная теплоемкость железа равна 0,112, а ее эквивалент равен 27,95. $6,25 \div 0,112 = 55,8$. Таким образом, мы видим, что атомный вес в два раза больше эквивалентного, или 55,9.

Как определяются формулы. В связи с молекулярными массами будет полезно рассмотреть, как определяется формула соединения, поскольку эти два предмета очень тесно связаны. Несколько примеров прояснят применяемый метод.

Молекулярная масса вещества, содержащего водород и хлор, составила 36,4. При анализе было обнаружено, что 36,4 части вещества содержат 1 часть водорода и 35,4 части хлора. Поскольку это простые атомные веса двух элементов, формула соединения должна быть HCl.

Было обнаружено, что вещество, состоящее из кислорода и водорода, имеет молекулярную массу 34. Анализ показал, что в 34 частях вещества содержится 2 части водорода и 32 части кислорода. Разделив эти цифры на атомные веса двух элементов, мы получаем $2 \div 1 = 2$ для H; $32 \div 16 = 2$ для O. Следовательно, формула равна H₂O₂.

Было обнаружено, что вещество, содержащее 2,04% H, 32,6% S и 65,3% O, имеет молекулярную массу 98. В этих 98 частях вещества содержится $98 \times 2,04\% = 2$ части H, $98 \times 32,6\% = 32$ части S и $98 \times 65,3\% = 64$ части O. Если молекула весит 98, то присутствующие атомы водорода должны вместе весить 2, атомы серы 32 и атомы кислорода 64. Разделив эти цифры на соответствующие атомные веса трех элементов, мы имеем для H $2 \div 1 = 2$ атома; для S $32 \div 32 = 1$ атом; для O $64 \div 16 = 4$ атома. Следовательно, формула равна H₂S₄, ПОЭТОМУ.

Таким образом, у нас есть такая общая процедура: определите процентный состав вещества, а также его молекулярную массу. Последовательно умножьте молекулярную массу на процентное содержание каждого присутствующего элемента, чтобы найти количество элемента в молекулярной массе соединения. Полученные таким образом цифры будут представлять собой соответствующие доли молекулярной массы, приходящиеся на несколько атомов. Разделите на

атомные массы соответствующих элементов, и частное будет представлять собой количество присутствующих атомов.

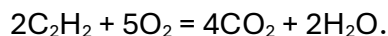
Гипотеза Авогадро и химические расчеты. Этот закон упрощает многие химические расчеты.

1. *Применение к объемным соотношениям в газообразных реакциях.* Поскольку равные объемы газов содержат равное количество молекул, из этого следует, что когда в реакции принимает участие равное количество газообразных молекул двух или более газов, в реакции будут участвовать равные объемы газов. В уравнении



поскольку по 1 молекуле каждого из газов CO_2 и CO освобождается от каждой молекулы щавелевой кислоты, эти два вещества всегда должны высвобождаться в равных объемах.

Ацетилен сгорает в соответствии с уравнением



Следовательно, 2 объема ацетилена вступят в реакцию с 5 объемами кислорода с образованием 4 объемов углекислого газа и 2 объемов пара. Чтобы соотношения объемов были правильными, газообразному элементу должна быть дана его молекулярная формула. Таким образом, кислород должен быть записан O_2 , а не 2O .

2. *Применение к массам газов.* Следует напомнить, что молекулярная масса газа определяется путем определения массы 22,4 л. газа. Этот вес в граммах называется *граммомолекулярной массой* газа. Если известна молекулярная масса какого-либо газа, то вес литра газа в стандартных условиях может быть определен путем деления его граммовой молекулярной массы на 22,4. Таким образом, граммовая молекулярная масса газообразной соляной кислоты равна 36,458. Следовательно, литр газа будет весить $36,458 \div 22,4 = 1,627$ г.

УПРАЖНЕНИЯ

1. На основании следующих данных рассчитайте атомный вес серы. Эквивалент, полученный при анализе диоксида серы, равен 16,03. Плотности и составы ряда соединений, содержащих серу, следующие:

НАЗОВИТЕ	ПЛОТНОСТЬ	СОСТАВА В ПРОЦЕНТНОМ СООТНОШЕНИИ		
Сероводородная кислота	1.1791	S = 94.11	H = 5.89	
Диоксид серы	2.222	S = 50.05	O = 49.95	
Триоксид серы	2.74	S = 40.05	O = 59.95	
Хлорид серы	4.70	S = 47.48	Cl = 52.52	
Сульфурилхлорид	4.64	S = 23.75	Cl = 52,53	O = 23,70
Сероуглерода	2,68	S = 84,24	C = 15,76	

2. Рассчитайте формулы для соединений следующего состава:

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА

(1) S = 39,07%	O = 58,49%	H = 2,44%	81,0
(2) Ca = 29,40	S = 23,56	O = 47,04	136,2
(3) K = 38,67	N = 13,88	O = 47,45	101,2

3. Молекулярная масса аммиака равна 17,06; диоксида серы - 64,06; хлора - 70,9. Исходя из молекулярной массы, рассчитайте массу 1 л. каждого из этих газов. Сравните свои результаты с таблицей на задней обложке книги.

4. Исходя из молекулярной массы одинаковых газов, рассчитайте плотность каждого из них, отнесенную к воздуху как к эталону.

5. В эвдиометре взорвали смесь из 50 куб. см монооксида углерода и 50 куб. см кислорода, (a) Какие газы остались в трубке после взрыва? (b) Каков был объем каждого из них?

6. В какой пропорции должны быть смешаны ацетилен и кислород, чтобы произвести наибольший взрыв?

7. Решите задачу 18, глава XVII, без использования молекулярных масс. Сравните свои результаты.

8. Решите задачу 10, глава XVIII, без использования молекулярных масс. Сравните свои результаты.

9. Удельная теплоемкость алюминия составляет 0,214; свинца - 0,031. Исходя из этих удельных теплоемкостей, рассчитайте атомный вес каждого из элементов.

ГЛАВА XX

СЕМЕЙСТВО ФОСФОРА

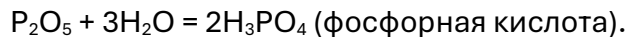
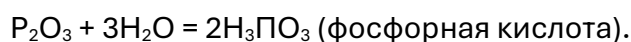
	ОБОЗНАЧЕНИЕ	АТОМНЫЙ ВЕС	ПЛОТНОСТЬ	ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ
фосфора	P	31,0	1,8	43,3°
Мышьяка	As	75,0	5,73	—
Сурьмы	Sb	120,2	6,7	432°
Висмута	Bi	208,5	9,8	270°

Семейство. Элементы, составляющие это семейство, принадлежат к одной группе с азотом и, следовательно, в общих чертах напоминают его. Они обладают регулярной градацией физических свойств, как показано в приведенной выше таблице. Такая же общая градация наблюдается и в их химических свойствах: фосфор является кислотообразующим элементом, в то время как висмут по существу является металлом. Два других элемента являются промежуточными по свойствам.

Соединения. В целом элементы семейства образуют соединения, имеющие сходный состав, как показано в следующей таблице:

PH_3	PCl_3	PCl_5	P_2O_3	$\text{AsL}_3\text{AsCl}_5$
Как ₂	O_3	Как ₂	O_5SbH_3	Как ₂ O_5
SbH_3	SbCl_3	SbCl_5	$\text{Cб}_{\text{Sb}}\text{O}_3$	${}_2\text{O}_5$
	BiCl_3	BiCl_5	$\text{Би}_2\text{O}_3$	$\text{Би}_2\text{O}_5$

В случае фосфора, мышьяка и сурьмы оксиды представляют собой ангидриды кислот. Известны соли по меньшей мере четырех кислот каждого из этих трех элементов, причем свободная кислота в некоторых случаях нестабильна. Соотношение этих кислот с соответствующими ангидридами может быть проиллюстрировано следующим образом, при этом в качестве примера берется фосфор:



ФОСФОР

История. Элемент фосфор был открыт алхимиком Брандом из Гамбурга в 1669 году во время поисков философского камня. Благодаря своим особым свойствам и секретности, которая сохранялась при его приготовлении, он оставался очень редким и дорогостоящим веществом до тех пор, пока спрос на него при изготовлении спичек не привел к его производству в больших масштабах.

Встречаемость. Благодаря своей высокой химической активности фосфор никогда не встречается в природе в свободном виде. В виде фосфатов он очень распространен. *Фосфорит* и *сомбрерит* представляют собой минеральные формы фосфата кальция, в то время как *апатит* состоит из фосфата кальция вместе с фторидом или хлоридом кальция. Эти минералы образуют очень большие залежи и широко добываются для использования в качестве удобрений. Фосфат кальция является составной частью любой плодородной почвы, поступая в нее в результате разрушения содержащих его горных пород. Это основной минеральный компонент костей животных, и поэтому костная зола представляет собой почти чистый фосфат кальция.

Приготовление. Фосфор в настоящее время производится из костной золы или чистого минерального фосфата путем нагревания фосфата с песком и углеродом в электрической печи. Материалы подаются на высоте M (рис. 70) с помощью подающего шнека F . Пары фосфора выходят при P и конденсируются под водой, в то время как силикат кальция отводится в виде

жидкости при S. Полученный таким образом фосфор довольно нечистый и очищается дистилляцией.

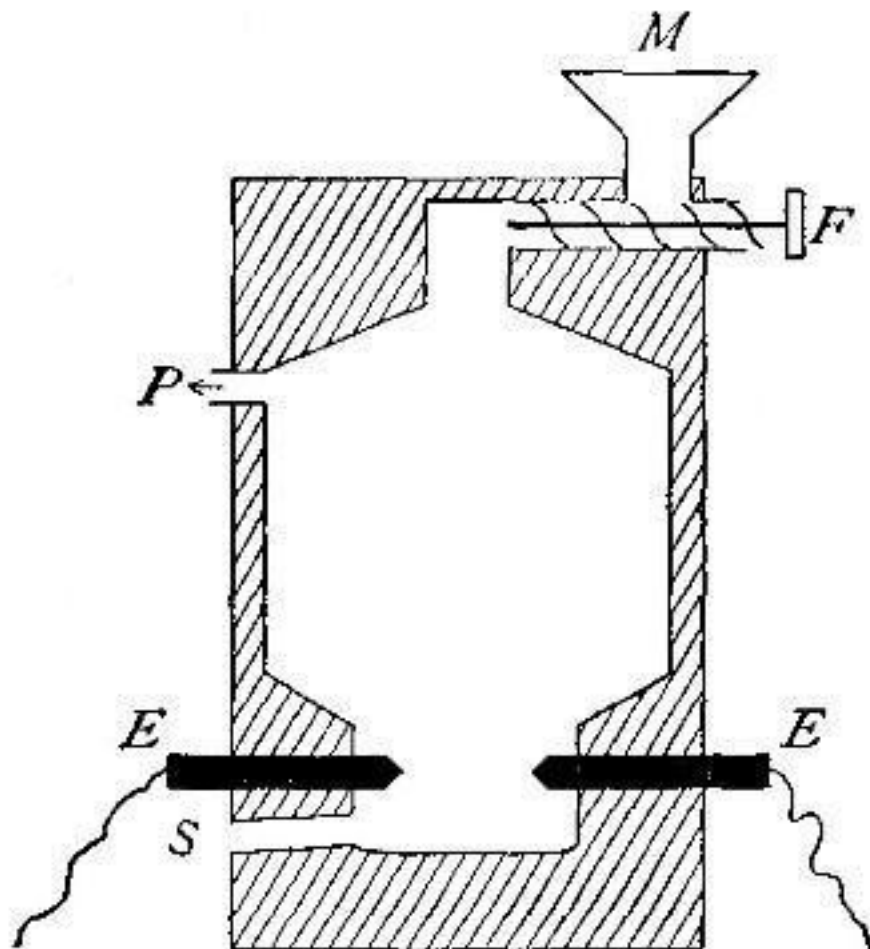
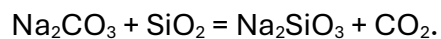
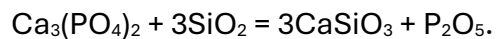


Рис. 70

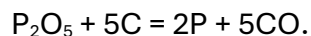
Объяснение реакции. Чтобы понять происходящую реакцию, необходимо помнить, что летучий ангидрид кислоты выделяется из ее солей при нагревании с ангидридом, который не является летучим. Таким образом, при совместном нагревании карбоната натрия и диоксида кремния происходит следующая реакция:



Диоксид кремния является менее летучим ангидридом, чем фосфорный ангидрид (P_2O_5), и при сильном нагревании с фосфатом фосфорный ангидрид выделяется, таким образом:



Если углерод добавляют перед нагреванием, то P_2O_5 одновременно восстанавливается до фосфора в соответствии с уравнением



Физические свойства. Очищенный фосфор представляет собой бледно-желтоватое, полупрозрачное воскообразное твердое вещество, которое плавится при $43,3^{\circ}$ и кипит при 269° . Поэтому его можно отлить в любую удобную форму под теплой водой, и обычно он продается на рынке в виде палочек. Он довольно мягкий, и его можно легко разрезать ножом, но это всегда нужно делать, пока элемент покрыт водой, поскольку он чрезвычайно легко воспламеняется, а трение лезвия ножа почти наверняка приведет к возгоранию, если резать его в воздухе. Он не растворим в воде, но свободно растворим в некоторых других жидкостях, в частности в сероуглероде. Его плотность составляет 1,8.

Химические свойства. Под воздействием воздуха фосфор медленно соединяется с кислородом и при этом излучает бледный свет, или фосфоресценцию, которую можно увидеть только в темном месте. Жара в помещении может легко повысить температуру фосфора до точки воспламенения, когда он горит разбрызгивающимся пламенем, выделяя густые пары оксида фосфора. Он с ослепительной яркостью горит в кислороде и непосредственно соединяется со многими другими элементами, особенно с серой и галогенами. Из-за своего большого сродства к кислороду он всегда сохраняется под водой.

Фосфор очень ядовит, от 0,2 до 0,3 грамма является смертельной дозой. Размолотый с мукой и водой или подобными веществами, он часто используется в качестве яда для крыс и других паразитов.

Предосторожность. Тепла тела достаточно, чтобы поднять уровень фосфора выше температуры его растопки, и по этой причине с ним всегда следует обращаться щипцами, а не голыми пальцами. Ожоги, вызванные им, очень болезненны и медленно заживают.

Красный фосфор. При отстаивании желтый фосфор постепенно претерпевает значительные изменения, превращаясь в темно-красный порошок плотностью 2,1. Он больше не легко воспламеняется и не растворяется в сероуглероде. Он не ядовит и, по сути, кажется совершенно другим веществом. Скорость этого изменения увеличивается с повышением температуры, и поэтому красный фосфор получают путем нагревания желтого фосфора чуть ниже точки кипения ($250-300^{\circ}$). При дистилляции и быстром сгущении красная форма снова становится желтой. Это соответствует общему правилу, согласно которому, когда вещество, способное существовать в нескольких аллотропных формах, конденсируется из газа или кристаллизуется из жидкого состояния, сначала образуется более нестабильная разновидность, а затем она переходит в более стабильные формы.

Матчи. Фосфор в основном используется при изготовлении спичек. Обычные спички изготавливаются путем первого погружения спичечных палочек в какое-либо легковоспламеняющееся вещество, такое как расплавленный парафин, а затем в пасту, состоящую из (1) фосфора, (2) какого-либо окисляющего вещества, такого как диоксид марганца или хлорат калия, и (3) связующего материала, обычно какого-либо клея. При трении фосфор воспламеняется, горение поддерживается окислителем и передается древесине горящим парафином. В серых спичках парафин заменен серой.

В безопасных спичках *красный* фосфор, окислитель и некоторые зернистые материалы, такие как наждачная бумага, наносятся сбоку коробки, в то время как кончик спички, как и прежде, снабжен окислителем и легко окисляемым веществом, обычно сульфидом сурьмы. Спичку нелегко зажечь трением, разве что о подготовленную поверхность.

Соединения фосфора с водородом. Фосфор образует несколько соединений с водородом, наиболее известным из которых является фосфин (PH_3), аналогичный аммиаку (NH_3).

Получение фосфина. Фосфин обычно получают путем нагревания фосфора с крепким раствором гидроксида калия, причем реакция является сложной.

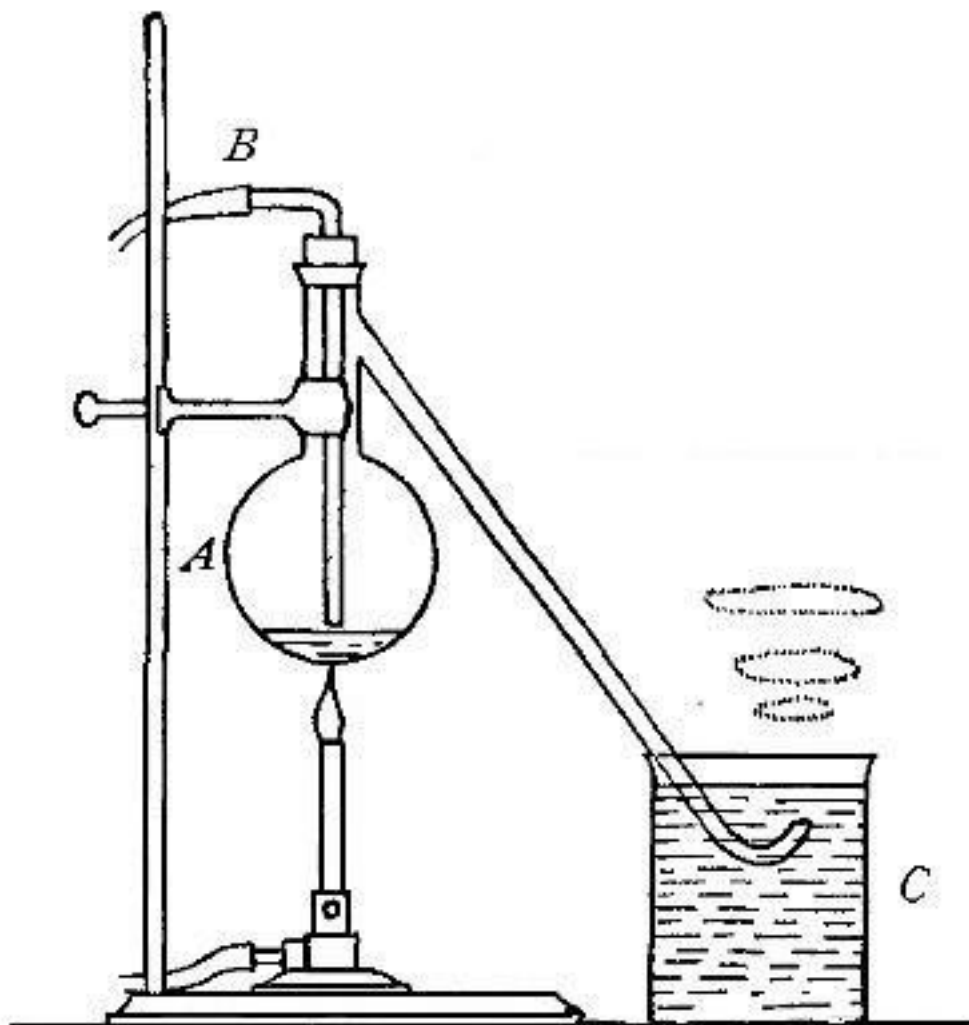


Рис. 71

Эксперимент удобно проводить в устройстве, показанном на рис. 71. В колбу помещают крепкий раствор гидроксида калия вместе с несколькими небольшими частицами фосфора *A*, и поток угольного газа пропускают в колбу через трубку *B* до тех пор, пока не будет вытеснен весь воздух. Затем газ выключают и колбу нагревают. Фосфин образуется в небольших количествах и выходит через нагнетательную трубку, выход из которой просто закрыт водой в сосуде *C*. Каждый пузырь газа, выходящий в воздух, воспламеняется, и продукт сгорания (P_2O_5) образует красивые маленькие кольца, которые в течение значительного времени плавают в неподвижном состоянии в воздухе. Чистый фосфин не воспламеняется самопроизвольно. При приготовлении в соответствии с указаниями выше присутствуют примеси, которые придают это свойство.

Свойства. Фосфин представляет собой газ с неприятным запахом и чрезвычайно ядовит. Подобно аммиаку, он образует соли с галогенокислотами. Таким образом, мы имеем хлорид фосфония (PH_4Cl), аналогичный хлориду аммония (NH_4Cl). Соли фосфония не имеют большого значения.

Оксиды фосфора. Фосфор образует два хорошо известных окиси - триоксид (P_2O_3) и пятиокись (P_2O_5), иногда называемый фосфорным ангидридом. При сгорании фосфора при недостаточном поступлении воздуха образуется частично трехокись; при сгорании кислорода или избытке воздуха образуется пятиокись. Пентоксид гораздо более известен из двух. Это белоснежный, объемный порошок, наиболее заметным свойством которого является его большая притягательность для воды. Он не оказывает химического воздействия на большинство газов, так что их можно очень тщательно высушить, пропустив через правильно расположенные емкости, содержащие пятиокись фосфора.

Кислоты фосфора. Важными кислотами фосфора являются следующие:

H_3PO_3 фосфорная кислота.

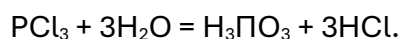
H_3PO_4 фосфорная кислота.

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ пиродифосфорная кислота.

HPO_3 метафосфорная кислота.

Их можно рассматривать как комбинации оксидов фосфора с водой в соответствии с уравнениями, приведенными при обсуждении характеристик семейства.

1. *Фосфорная кислота* (H_3PO_3). Ни кислота, ни ее соли вообще не часто встречаются при химических операциях. Однако его можно легко получить в виде прозрачных кристаллов, когда треххлористый фосфор обрабатывают водой и полученный раствор выпаривают:



Его наиболее интересным свойством является его склонность поглощать кислород и переходить в фосфорную кислоту.

2. *Ортофосфорная кислота (phosphoric acid)* (H_3PO_4). Эту кислоту можно получить, растворив пятиокись фосфора в кипящей воде, как представлено в уравнении



Обычно его получают путем обработки фосфата кальция концентрированной серной кислотой. Сульфат кальция, образующийся в результате реакции, практически нерастворим, и его можно отфильтровать, оставив фосфорную кислоту в растворе. Очень чистую кислоту получают путем окисления фосфора азотной кислотой. Он образует крупные бесцветные кристаллы, которые чрезвычайно хорошо растворимы в воде. Будучи трехосновной кислотой, он образует кислоту, а также обычные соли. Таким образом, известны следующие соединения натрия:

NaH_2PO_4 моносодийгидрофосфат.

Na_2HPO_4 дисодийгидрофосфат.

Na_3PO_4 — обычный фосфат натрия.

Эти соли иногда называют соответственно первичными, вторичными и третичными фосфатами. Их можно получить путем соединения фосфорной кислоты и соответствующих количеств гидроксида натрия. Фосфорная кислота также образует смешанные соли, то есть соли, содержащие два разных металла. Наиболее известным соединением такого рода является микрокосмическая соль, которая имеет формулу $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$.

Ортофосфаты. Ортофосфаты образуют важный класс солей. Почти все обычные соли нерастворимы, и многие из них встречаются в природе. Вторичные фосфаты, как правило, нерастворимы, в то время как большинство первичных солей растворимы.

3. *Пирофосфорная кислота* ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$). При нагревании ортофосфорной кислоты примерно до 225° образуется пирофосфорная кислота в соответствии со следующим уравнением:



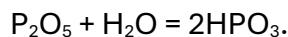
Это твердое кристаллическое вещество белого цвета. Его соли могут быть получены нагреванием вторичного фосфата:



4. *Метафосфорная кислота (ледяная фосфорная кислота)* (HPO_3). Эта кислота образуется при нагревании ортофосфорной кислоты выше 400° :



Он также образуется при обработке пятиоксида фосфора холодной водой:



Это белое кристаллическое твердое вещество, настолько устойчивое к нагреванию, что может плавиться и даже улетучиваться без разложения. При охлаждении из расплавленного состояния он образует стекловидное твердое вещество, и по этой причине его часто называют ледяной фосфорной кислотой. Он обладает свойством растворять небольшие количества оксидов металлов с образованием соединений, которые в случае определенных металлов имеют характерный цвет. Поэтому он используется для обнаружения этих металлов.

В то время как вторичные фосфаты при нагревании дают соли пирофосфорной кислоты, первичные фосфаты дают соли метафосфорной кислоты. Уравнения, представляющие эти реакции, следующие:



Удобрения. Когда урожай выращивается из года в год на одном и том же поле, определенные компоненты почвы, необходимые для роста растений, удаляются, и почва становится бедной и непродуктивной. Чтобы сделать землю снова плодородной, эти составляющие должны быть заменены. Фосфат кальция из минеральных отложений или костяной золы хорошо служит материалом для восстановления фосфора в почвах, лишенных этого важного элемента; но желательно более растворимое вещество, которое растения могут легче усваивать. Поэтому лучше преобразовать нерастворимый фосфат кальция в растворимый первичный фосфат перед внесением его в качестве удобрения. Из формул ортофосфатов (см. стр. 244) будет видно, что в первичном фосфате только один атом водорода фосфорной кислоты заменен металлом. Поскольку атом кальция всегда заменяет два атома водорода, можно подумать, что первичного фосфата кальция быть не может; но если атом кальция заменит по одному атому водорода в каждой из двух молекул фосфорной кислоты, получится соль $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, и это первичный фосфат. Его можно получить путем обработки обычного фосфата необходимым количеством серной кислоты, при этом образуется сульфат кальция, таким образом:

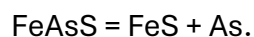


Полученная смесь представляет собой порошок, который продается в качестве удобрения под названием "суперфосфат извести".

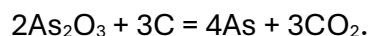
МЫШЬЯК

Возникновение. Мышьяк встречается в значительных количествах в природе в виде самородного элемента, сульфидов реалгара (в виде As_2S_2) and orpiment (As_2S_3), as oxide (As_2O_3) и составной части многих сульфидов металлов, таких как арсенопирит (FeAsS),,

Подготовка. Элемент получают путем очистки самородного мышьяка или нагревания арсенопирита в железных трубках, вне контакта с воздухом, когда происходит реакция, выражаемая следующим уравнением:



Мышьяк, будучи летучим, конденсируется в камерах, соединенных с нагреваемыми трубками. Его также получают из оксида путем восстановления углеродом:



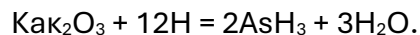
Свойства. Мышьяк представляет собой стально-серое вещество металлического вида плотностью 5,73. Хотя по внешнему виду он напоминает металл, он довольно хрупкий и легко растирается в ступке. При сильном нагревании он возгоняется, то есть переходит в пар, не плавясь, и снова конденсируется до твердого кристалла при охлаждении пара. Как и фосфор, его можно получить в нескольких аллотропных формах. Он легко сплавляется с некоторыми металлами и находит свое основное применение в качестве сплава со свинцом, который используется для изготовления дроби, поскольку сплав тверже чистого свинца. При нагревании на древесном угле с помощью паяльной трубки он превращается в оксид, который

улетучивается, оставляя древесный уголь незапятнанным каким-либо оксидным покрытием. Он легко сгорает в газообразном хлоре, образуя трихлорид мышьяка,—



В отличие от большинства его соединений, этот элемент сам по себе не ядовит.

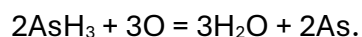
Арсин (пепел₃). Когда любое соединение, содержащее мышьяк, вводят в присутствие образующегося водорода, образуется арсин (AsH_3), соответствующий фосфину и аммиаку. Реакция при такой обработке оксида мышьяка является



Арсин - газ со специфическим чесночным запахом, чрезвычайно ядовитый. Известно, что один пузырек чистого газа может оказаться смертельным. Это нестабильное соединение, разлагающееся на свои элементы при нагревании до умеренной температуры. Это горючий материал, горящий бледным голубовато-белым пламенем с образованием триоксида мышьяка и воды при избытке воздуха:



При недостаточном поступлении воздуха образуются вода и металлический мышьяк:



Эти реакции делают обнаружение даже незначительных количеств мышьяка очень простой задачей.

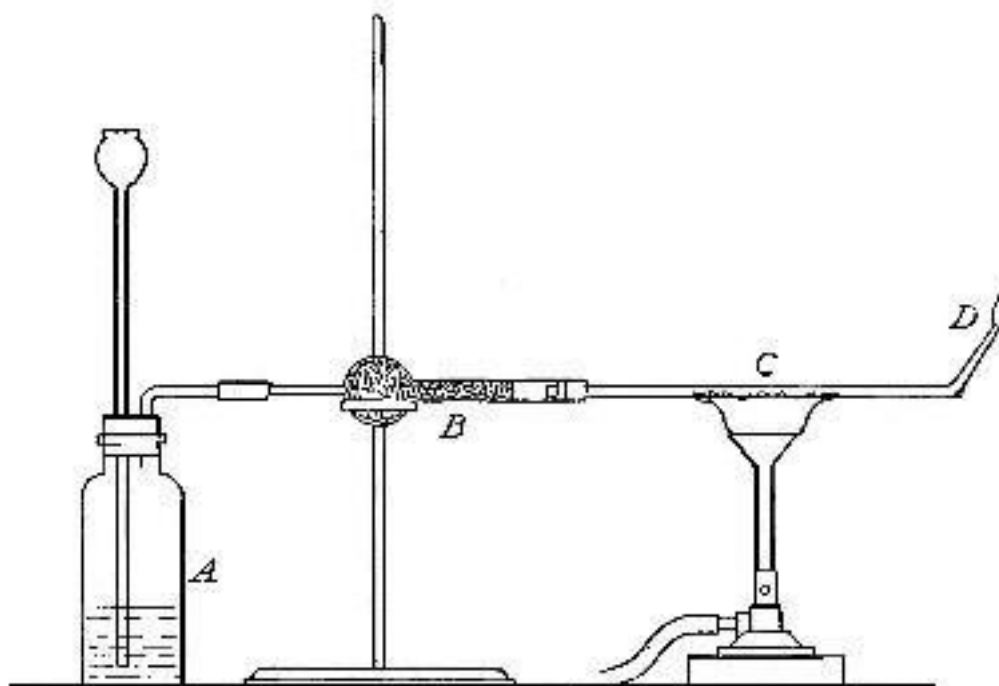
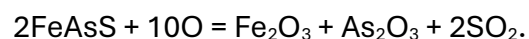


Рис. 72

Тест Марша на мышьяк. Наиболее часто используется метод, разработанный Маршем для обнаружения мышьяка, прибор показан на рис. 72. Водород образуется в колбе А действием разбавленной серной кислоты на цинк, высушивается пропусканием хлорида кальция в пробирке В, и после прохождения через пробирку из твердого стекла С воспламеняется струей D. Если теперь ввести в генератор вещество, содержащее мышьяк, А, мышьяк преобразуется в арсин под действием образующегося водорода и попадает в струю вместе с водородом. Если пробирку С сильно нагреть в некоторой точке, близкой к середине, арсин разлагается при прохождении этой точки, и мышьяк осаждается сразу за точкой нагрева в виде блестящего коричневатого-черного зеркала. Если трубка не нагревается, арсин сгорает вместе с водородом в струе. В этих условиях маленькая фарфоровая тарелочка, опущенная в пламя, чернеет от пятна металлического мышьяка, поскольку арсин разлагается под действием тепла пламени, и мышьяк, охлажденный холодным фарфором ниже температуры его воспламенения, оседает на нем в виде черного пятна. Сурьма ведет себя так же, как мышьяк, но осадок сурьмы имеет более закопченный вид. Их также можно отличить по тому факту, что гипохлорит натрия (NaClO) растворяет отложения мышьяка, но не отложения сурьмы.

Оксиды мышьяка. Мышьяк образует два окиси, как As_2O_3 и как As_2O_5 , соответствующие оксидам фосфора. Из них гораздо более известен оксид мышьяка, или триоксид мышьяка (As_2O_3), который обычно называют белым мышьяком, или просто мышьяком. Он встречается как минерал, но обычно получается как побочный продукт при обжиге пирита в сернокислотной промышленности. В пирите содержится небольшое количество арсенопирита, и при его сжигании образуется оксид мышьяка в виде пара вместе с диоксидом серы:



Оксид мышьяка конденсируется в соответствующих камерах. Это довольно тяжелое вещество, получаемое либо в виде кристаллического порошка, либо в виде крупных стекловидных комков, по внешнему виду напоминающих куски фарфора. Он очень ядовит, от 0,2 до 0,3 г. это смертельная доза. Его часто дают как яд, поскольку он почти безвкусный и действует не очень быстро. Такое медленное действие связано с тем, что он не очень хорошо растворяется и, следовательно, медленно усваивается организмом. Оксид мышьяка также используется в качестве химического реагента в производстве стекла и в красильной промышленности.

Кислоты мышьяка. Как и соответствующие оксиды фосфора, оксиды мышьяка представляют собой ангидриды кислот. В растворе они соединяются с основаниями с образованием солей, соответствующих солям кислот фосфора. Таким образом, мы имеем соли следующих кислот:

H_3AsO_3 мышьяковистая кислота.

H_3AsO_4 ортоарсениевая кислота.

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ пироарсениевой кислоты.

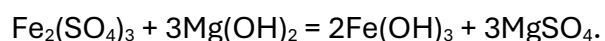
HAsO_2 метарсеновая кислота.

Также известно несколько других кислот мышьяка. Не все из них могут быть получены в виде свободных кислот, поскольку они имеют тенденцию терять воду и образовывать оксиды. Таким образом, вместо получения мышьяковистой кислоты (H_3AsO_3) получается оксид В виде As_2O_3 :

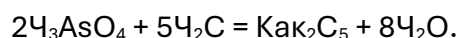
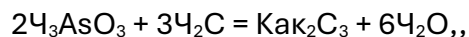


Однако известны соли всех кислот, и некоторые из них имеют коммерческую ценность. Большинство из них нерастворимы, а некоторые соли меди, которые имеют зеленый цвет, используются в качестве пигментов. Пэрис Грин, имеющий сложную формулу, является хорошо известным инсектицидом.

Противоядие при отравлении мышьяком. Наиболее эффективным противоядием при отравлении мышьяком является гидроксид железа. Его готовят по мере необходимости, в соответствии с формулой



Сульфиды мышьяка. Когда сероводород вводят в подкисленный раствор, содержащий соединение мышьяка, мышьяк выпадает в осадок в виде ярко-желтого сульфида, таким образом:

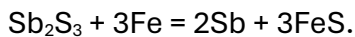


В этом отношении мышьяк напоминает металлические элементы, многие из которых в сходных условиях образуют сульфиды. Сульфиды мышьяка, как произведенные искусственно, так и встречающиеся в природе, используются в качестве желтых пигментов.

СУРЬМА

Возникновение. Сурьма встречается в природе в основном в виде сульфида (Sb_2S_3), называемого стибнитом, хотя она также встречается в виде оксида и входит в состав многих сложных минералов.

Приготовление. Сурьму получают из сульфида очень простым способом. Сульфид расплавляется с железным ломом в печи, когда железо соединяется с серой с образованием шлака или жидкого слоя расплавленного сульфида железа, в то время как более тяжелая жидкость, сурьма, оседает на дно и время от времени отводится. Соответствующая реакция представлена уравнением



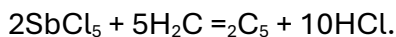
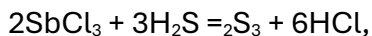
Физические свойства. Сурьма представляет собой голубовато-белое вещество металлического вида, плотность которого составляет 6,7. Он высококристаллический, твердый и очень хрупкий. Он имеет довольно низкую температуру плавления (432°) и очень заметно расширяется при затвердевании.

Химические свойства. По химическим свойствам сурьма во многих деталях напоминает мышьяк. Он образует оксиды Sb_2O_3 и Sb_2O_5 , а кроме того, Sb_2O_4 . Он с огромной энергией соединяется с галогеновыми элементами, ярко сгорает в хлоре с образованием треххлористой сурьмы (SbCl_3). При нагревании на древесном угле с помощью паяльной трубки он окисляется и образует на древесном угле слой оксида сурьмы, который имеет характерный голубовато-белый цвет.

Стибин (SbH_3). Газообразный стибин (SbH_3) образуется в условиях, которые очень похожи на те, при которых образуется арсин, и он очень напоминает последнее соединение, хотя оно все еще менее стабильно. Это очень ядовито.

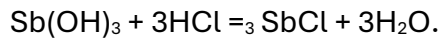
Сурьмяные кислоты. Оксиды Sb_2O_3 и Sb_2O_5 представляют собой ангидриды слабых кислот и способны образовывать два ряда кислот, соответствующих по формулам кислотам фосфора и мышьяка. Однако они намного слабее и не имеют большого практического значения.

Сульфиды сурьмы. Сурьма напоминает мышьяк в том смысле, что сероводород осаждает ее в виде сульфида при введении в подкисленный раствор, содержащий соединение сурьмы:



Два сульфида сурьмы называются трисульфидом и пентасульфидом соответственно. При приготовлении таким способом они приобретают оранжевый цвет, хотя минерал стибнит черный.

Металлические свойства сурьмы. Физические свойства элемента аналогичны свойствам металла, и тот факт, что его сульфид осаждается сероводородом, показывает, что химически он действует подобно металлу. Многие другие реакции показывают, что сурьма обладает в большей степени свойствами металла, чем неметалла. Соединение $\text{Sb}(\text{OH})_3$, соответствующее мышьяковистой кислоте, хотя и способно действовать как слабая кислота, также способно действовать как слабое основание с сильными кислотами. Например, при обработке концентрированной соляной кислотой образуется хлорид сурьмы:



Ряд элементов действуют таким же образом, их гидроксиды при одних условиях являются слабыми кислотами, а при других - слабыми основаниями.

СПЛАВЫ

Некоторые металлы при расплавлении тщательно перемешиваются и при охлаждении образуют однородное вещество, имеющее металлический вид, называемое *сплавом*. Не все металлы смешиваются таким образом, и в некоторых случаях по мере затвердевания смеси образуются определенные химические соединения, которые выделяются, тем самым нарушая однородное качество сплава. Как правило, температура плавления сплава ниже средней температуры плавления его составляющих, и часто она ниже, чем у любого из них.

Сурьма образует сплавы со многими металлами, и ее основное коммерческое применение - именно в этих целях. Это придает его сплавам высокую плотность, довольно низкую температуру плавления и свойство расширяться при затвердевании. Такой сплав особенно полезен при литье под давлением, когда на отливке должны быть воспроизведены тонкие линии. Типовой металл состоит из сурьмы, свинца и олова. Металлический баббит, используемый для изготовления подшипников скольжения в машиностроении, содержит те же металлы в другой пропорции вместе с небольшим процентом меди.

ВИСМУТ

Возникновение. Висмут обычно встречается в природе в несоединенной форме. Он также встречается в виде оксида и сульфида. Большая часть коммерческого висмута поступает из Саксонии, Мексики и Колорадо, но это не самый распространенный элемент.

Приготовление. Его готовят простым нагреванием руды, содержащей самородный висмут, и позволяют расплавленному металлу стекать в подходящие сосуды. Другие руды превращаются в оксиды и восстанавливаются при нагревании с добавлением углерода.

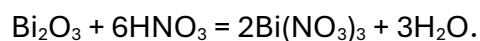
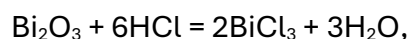
Физические свойства. Висмут - тяжелый, кристаллический, хрупкий металл, почти серебристого цвета, но со слегка розоватым оттенком, который отличает его от других металлов. Он плавится при низкой температуре (270°) и имеет плотность 9,8. При обычных температурах воздух на него не воздействует.

Химические свойства. При нагревании с помощью паяльной трубки на древесном угле висмут образует покрытие из оксида Bi_2O_3 . Он имеет желтовато-коричневый цвет, который легко отличает его от оксидов, образуемых другими металлами. Он очень легко сочетается с

галогеновыми элементами, порошкообразным висмутом, легко сгорающим в хлоре. На него не очень легко воздействует соляная кислота, но азотная и серная кислоты действуют на него так же, как на медь.

Применение. Висмут находит свое основное применение в качестве компонента сплавов, особенно с низкой температурой плавления. Некоторые из них плавятся в горячей воде. Например, металл Вуда, состоящий из висмута, свинца, олова и кадмия, плавится при температуре 60,5°.

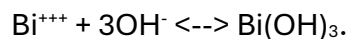
Соединения висмута. В отличие от других элементов этой группы, висмут практически не обладает кислотными свойствами. Его главный оксид, Bi_2O_3 , является основным по своим свойствам. Он растворяется в сильных кислотах и образует соли висмута:



Нитрат и хлорид висмута могут быть получены в виде хорошо сформированных бесцветных кристаллов. При обработке водой соли разлагаются способом, описанным в следующем параграфе.

ГИДРОЛИЗ

Многие соли, такие как соли сурьмы и висмута, образуют растворы, которые при реакции являются несколько кислыми и поэтому должны содержать ионы водорода. Это объясняется тем же принципом, который был предложен для объяснения того факта, что растворы цианистого калия являются щелочными по реакции (стр. 210). Вода образует значительное количество ионов водорода и гидроксидов, а очень слабые основания, такие как гидроксид висмута, диссоциируют лишь в очень незначительной степени. Когда ионы Bi^{+++} из хлорида висмута, который очень легко диссоциирует, вступают в контакт с ионами OH^- из воды, они приходят к равновесию, выраженному в уравнении



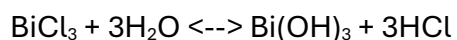
На каждый гидроксильный ион, удаленный таким образом из раствора, остается свободным ион водорода, и раствор при реакции становится кислым.

Реакции такого рода и описанные в разделе "Цианистый калий" называются *гидролизом*.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ: *Гидролиз - это воздействие воды на соль с образованием кислоты и основания, одно из которых очень слабо диссоциировано.*

Условия, благоприятствующие гидролизу. Хотя гидролиз происходит в первую очередь из-за незначительной степени диссоциации образующейся кислоты или основания, на степень, в которой он будет происходить, оказывают влияние несколько других факторов.

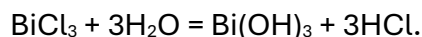
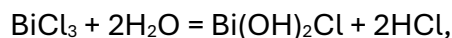
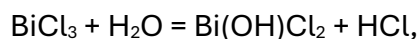
1. *Влияние массы.* Поскольку гидролиз является обратимой реакцией, относительные массы реагирующих веществ влияют на точку, в которой будет достигнуто равновесие. В равновесии



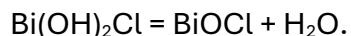
добавление большего количества воды приведет к образованию большего количества гидроксида висмута и соляной кислоты. Добавление большего количества соляной кислоты преобразует часть гидроксида висмута в хлорид висмута.

2. Образование нерастворимых веществ. Когда один из продуктов гидролиза практически нерастворим в воде, раствор насыщается им, как только образуется совсем немного. Все, что превышает это количество, выпадет в осадок, и реакция будет продолжаться до тех пор, пока количество выделяющейся кислоты не увеличится в достаточной степени, чтобы установить равновесие. Таким образом, значительное количество гидроксидов висмута и сурьмы выпадает в осадок при добавлении воды к хлоридам этих элементов. Чем больше разбавление, тем больше гидроксидов выпадает в осадок. Однако добавление значительного количества соляной кислоты приведет к повторному растворению осадка.

Частичный гидролиз. Во многих случаях гидролиз соли является лишь частичным, что приводит к образованию основных солей вместо свободного основания. Большинство этих основных солей нерастворимы в воде, что объясняет их быстрое образование. Таким образом, хлорид висмута может гидролизаться путем последовательных стадий, как показано в уравнениях



Образовавшаяся таким образом основная соль также может терять воду, как показано в уравнении



Соль, представленную в последнем уравнении, иногда называют оксихлоридом висмута или хлоридом висмутила. Соответствующий нитрат, BiONO_3 , широко используется в медицине под названием субнитрат висмута. В этих двух соединениях группа атомов, BiO , действует как одновалентный металлический радикал и называется *висмутил*. Аналогичные основные соли образуются при гидролизе солей сурьмы.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Назовите все изученные до настоящего времени элементы, которые обладают аллотропными формами.

2. Какие соединения, по вашему мнению, фосфор должен образовывать с бромом и йодом? Напишите уравнения, показывающие действие воды на эти соединения.
 3. Почему при получении фосфина в колбу подается угольный газ? Какие другие газы могли бы служить той же цели?
 4. Приведите формулу соли, которую фосфин образует с натрийодистоводородной кислотой. Укажите название соединения.
 5. Можно ли заменить серную кислоту фосфорной кислотой при получении обычных кислот?
 6. Напишите уравнения для получения трех натриевых солей ортофосфорной кислоты.
 7. Почему раствор динатрийводородфосфата вступает в щелочную реакцию?
 8. Исходя из предположения, что костная зола представляет собой чистый фосфат кальция, какой вес ее потребуется для приготовления 1 кг. фосфора?
 9. Какие продукты образуются при нагревании арсенопирита в потоке воздуха?
 10. (a) Напишите уравнения для полного сгорания сероводородной кислоты, метана и арсина.
(b) В каких отношениях эти реакции схожи?
 11. Напишите уравнения для всех реакций, задействованных в тесте Марша на содержание мышьяка.
 12. Напишите названия и формулы сурьмяных кислот.
 13. Напишите уравнения, показывающие гидролиз треххлористой сурьмы; нитрата висмута.
 14. В каких отношениях азот напоминает представителей семейства фосфорных?
-

ГЛАВА XXI

КРЕМНИЙ, ТИТАН, БОР

	СИМВОЛ	АТОМНЫЙ ВЕС	ПЛОТНОСТЬ	ХЛОРИДОВ	ОКСИДОВ
кремния	Si	28,4	2,35	SiCl ₄	SiO
титана	Ti	48,1	3,5	TiCl ₄	TiO
Бора	B	11,0	2,45	BCl ₃	B ₂ O ₃

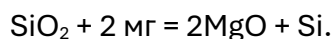
Общая информация. Каждый из трех элементов, кремний, титан и бор, принадлежит к отдельному периодическому семейству, но они встречаются близко друг к другу в периодической группе и очень похожи как по физическим, так и по химическим свойствам. Поскольку другие элементы в их семействах либо настолько редки, что не поддаются детальному изучению, либо лучше всего понимаются в связи с другими элементами, на данном этапе удобно рассматривать эти три элемента вместе.

Эти три элемента очень трудно получить в свободном состоянии из-за их сильного притяжения к другим элементам. Они могут быть получены путем воздействия алюминия или магния на их оксиды, а в загрязненном состоянии - восстановлением углеродом в электрической печи. Они очень твердые и плавятся только при самых высоких температурах. При обычных температурах на них не воздействует кислород, но при сильном нагревании они горят с большим блеском. Кремний и бор не подвергаются воздействию кислот в обычных условиях; титан легко растворяется ими.

КРЕМНИЙ

Возникновение. После кислорода кремний является наиболее распространенным элементом. Он не встречается в природе в свободном виде, но его соединения очень многочисленны и имеют огромное значение. Он почти полностью образуется в сочетании с кислородом в виде диоксида кремния (SiO_2), часто называемого кремнеземом, или с кислородом и различными металлами в виде солей кремниевых кислот, или силикатов. Эти соединения составляют значительную часть земной коры. Большинство растений поглощают небольшое количество кремнезема из почвы, и в ничтожных количествах он также содержится в животных организмах.

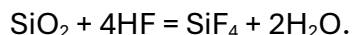
Приготовление. Элемент проще всего получить восстановлением чистого порошкообразного кварца порошком магния:



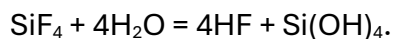
Свойства. Как и следовало ожидать, учитывая его место в периодической таблице, кремний во многих отношениях напоминает углерод. Он может быть получен в нескольких аллотропных формах, соответствующих формам углерода. Кристаллизованная форма очень твердая и неактивна по отношению к реагентам. Аморфная разновидность, как правило, по свойствам больше похожа на древесный уголь.

Соединения кремния с водородом и галогенами. Гидрид кремния (SiH_4) соответствует по формуле метану (CH_4), но его свойства больше похожи на свойства фосфина (PH_3). Это очень легковоспламеняющийся газ с неприятным запахом, и в обычном виде он самовоспламеняется из-за присутствия примесей.

Кремний соединяется с элементами семейства хлора с образованием таких соединений, как SiCl_4 и SiF_4 . Из них фторид кремния является наиболее знакомым и интересным. Как указано в обсуждении фтора, он образуется, когда плавиковая кислота воздействует на диоксид кремния или силикат. С кремнеземом реакция выражается следующим образом:



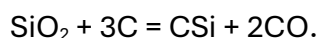
Это очень летучий, невидимый, ядовитый газ. При контакте с водой он частично разлагается, как показано в уравнении



Образовавшаяся таким образом плавиковая кислота соединяется с дополнительным количеством фторида кремния, образуя комплексную кремнийфтористоводородную кислоту (H_2SiF_6), таким образом:



Силициды. Как следует из названия, силициды представляют собой бинарные соединения, состоящие из кремния и некоторых других элементов. Они очень стабильны при высоких температурах и обычно изготавливаются путем нагревания соответствующих веществ в электрической печи. Наиболее важным из них является *карборунд*, представляющий собой силицид углерода формулы CSi . Его получают путем нагревания кокса и песка, который является формой диоксида кремния, в электрической печи, и этот процесс широко используется на Ниагарском водопаде. Следующее уравнение представляет реакцию



Полученное таким образом вещество состоит из красивых пурпурно-черных кристаллов, которые очень твердые. Карборунд используется как абразив, то есть как материал для шлифования и полировки очень твердых веществ. Ферросилиций - это силицид железа, легированный избытком железа, который находит широкое применение при производстве определенных видов стали.

Производство карборунда. Смесь материалов нагревается в большой печи сопротивления в течение примерно тридцати шести часов. После завершения реакции остается сердцевина из графита *G*. Вокруг этой сердцевины находится слой кристаллизованного карборунда *C* толщиной около 16 дюймов. Снаружи это оболочка из аморфного карборунда *A*. Остальные материалы *M* остаются неизменными и используются для получения новой шихты.

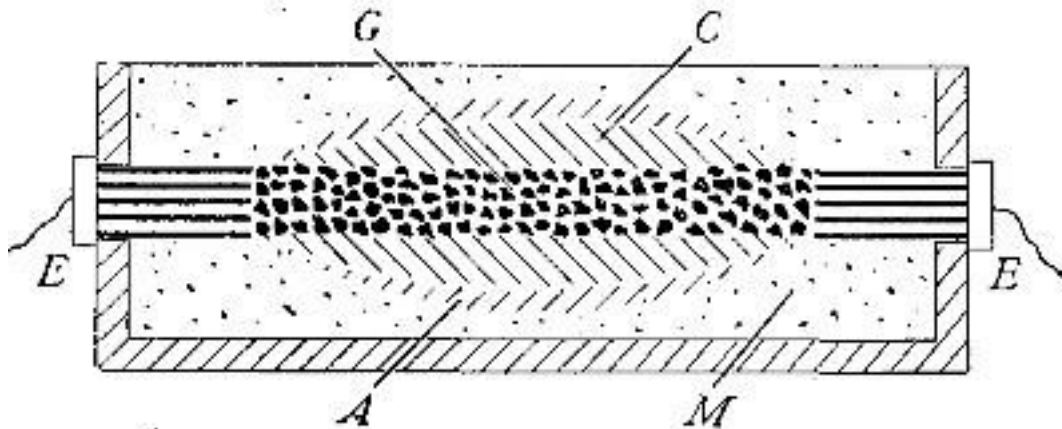
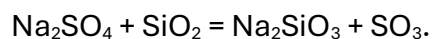
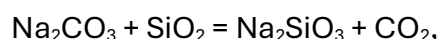


Рис. 73

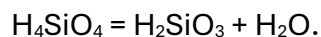
Диоксид кремния (*кремнезем*) (SiO_2). Это вещество встречается в природе в самых разнообразных формах, как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. В форме кварца оно встречается в виде шестигранных призм красивой формы, иногда большого размера. В чистом виде он совершенно прозрачный и бесцветный. Некоторым цветным разновидностям даны специальные названия, например, аметист (фиолетовый), розовый кварц (бледно-розовый), дымчатый или молочный кварц (цветной и непрозрачный). Другими разновидностями

диоксида кремния, некоторые из которых также содержат воду, являются халцедон, оникс, яшма, опал, агат и кремнь. Песок и песчаник в основном состоят из диоксида кремния.

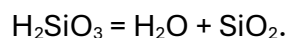
Свойства. Полученный химическим путем диоксид кремния представляет собой аморфный белый порошок. В кристаллизованном состоянии он очень твердый и имеет плотность 2,6. Он нерастворим в воде и в большинстве химических реагентов, и для его плавления требуется самое горячее кислородно-водородное пламя. Кислоты, за исключением плавиковой кислоты, практически не воздействуют на него, и требуются самые энергичные восстановители, чтобы лишить его кислорода. Это ангидрид кислоты, и, следовательно, он растворяется в расплавленных щелочах с образованием силикатов. Будучи нелетучим, он вытесняет большинство других ангидридов при нагревании до высокой температуры вместе с их солями, особенно когда образующиеся таким образом силикаты являются легкоплавкими. Следующие уравнения иллюстрируют это свойство:



Кремниевые кислоты. Кремний образует две простые кислоты, ортокремниевую кислоту (H_4SiO_4) и метакремниевую кислоту (H_2SiO_3). Ортокремниевая кислота образуется в виде желеобразной массы при обработке ортосиликатов сильными кислотами, такими как соляная. При попытке высушить эту кислоту она теряет воду, переходя в метакремниевую или обычную кремниевую кислоту:



Метакремниевая кислота при нагревании распадается на диоксид кремния и воду, таким образом:



Соли кремниевых кислот,—силикаты. В природе встречается ряд солей ортокремниевой и метакремниевой кислот. Таким образом, слюда (KAlSiO_4) представляет собой соль ортокремниевой кислоты.

Поликремниевые кислоты. Кремний обладает способностью образовывать огромное количество сложных кислот, которые можно рассматривать как производные от соединения нескольких молекул ортокремниевой кислоты с потерей воды. Таким образом, мы имеем



Эти кислоты не могут быть получены в чистом виде, но их соли образуют многие кристаллические породы в природе. Полевой шпат, например, имеет формулу KAlSi_3O_8 и представляет собой смешанную соль кислоты $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$, образование которой представлено в

приведенном выше уравнении. Каолин имеет формулу $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Много других примеров можно встретить при изучении металлов.

Стекло. Когда силикаты натрия и кальция вместе с диоксидом кремния нагревают до очень высокой температуры, смесь медленно плавится до прозрачной жидкости, которая при охлаждении переходит в твердое вещество, называемое стеклом. Вместо того, чтобы начинать с силикатов натрия и кальция, удобнее и экономичнее нагревать карбонат натрия (или сульфат) и известь с избытком чистого песка, так как силикаты образуются при нагревании:

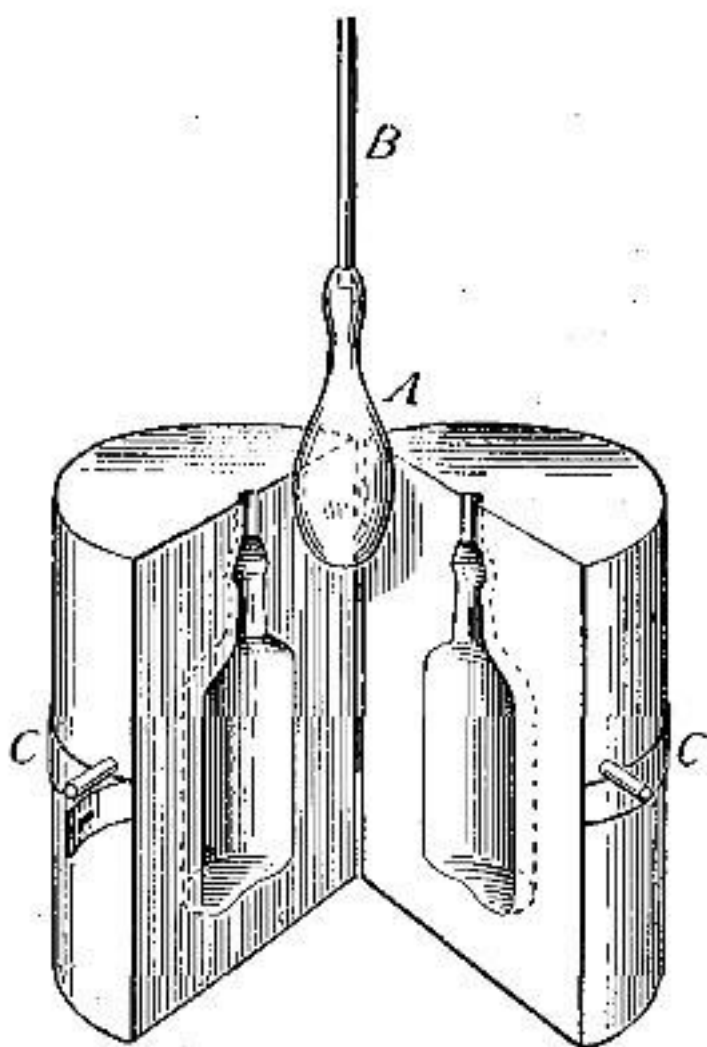
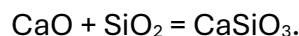
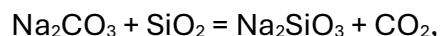


Рис. 74

Смесь некоторое время нагревают ниже температуры плавления, чтобы выделяющийся диоксид углерода не разбрызгивал горячую жидкость; затем нагрев увеличивают, и смесь поддерживают в состоянии плавления до тех пор, пока не выделятся все газы, образующиеся в результате реакции.

Формование и выдувание стекла. Способ обработки расплавленной смеси на стекольном заводе зависит от характера изготавливаемого изделия. Многие изделия, такие как бутылки, изготавливаются путем выдувания пластикового стекла в полые формы желаемой формы. Сначала форму открывают, как показано на рис. 74. Кусок пластикового стекла *A* на поломанном стержне *B* опускается в форму, которую затем закрывают ручками *C*. Выдуванием в трубку стеклу придается форма формы. Затем форму открывают и бутылку вынимают. Горлышко бутылки необходимо отрезать в нужном месте, а острые края закруглить на огне.

Другие предметы, такие как дымоходы для ламп, изготавливаются путем насаживания куска пластикового стекла на конец полого железного стержня и выдувания его в желаемую форму без помощи формы, при этом для манипулирования со стеклом требуется большое мастерство. Оконное стекло изготавливается путем выдувания больших полых цилиндров длиной около 6 футов и диаметром 1-1 / 2 фута. Их нарезают продольно, затем помещают в духовку и нагревают до размягчения, после чего их расплющивают в пластинки (рис. 75). Листовое стекло отливается в плоские плиты, которые затем шлифуются и полируются до получения идеально ровной поверхности.

Разновидности стекла. Из упомянутых выше ингредиентов получается мягкое, легкоплавкое стекло. Если карбонат натрия заменить карбонатом калия, стекло станет намного тверже и его будет труднее сплавлять; увеличение количества песка приводит примерно к тому же эффекту. Калиевое стекло в основном используется при изготовлении химической посуды, поскольку оно лучше противостоит действию реагентов, чем более мягкое натриевое стекло. Если известь полностью или частично заменить оксидом свинца, стекло получится очень мягким, но с высоким показателем преломления и ценным для изготовления оптических инструментов и искусственных ювелирных изделий.

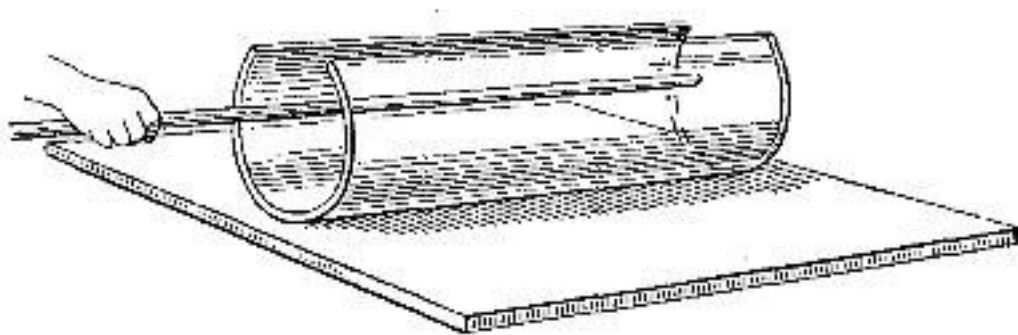


Рис. 75

Окрашивание стекла. Различные вещества, смешанные со стеклянной смесью, придают характерные цвета. Янтарный цвет обычных бутылок обусловлен содержащимися в стекле соединениями железа; в других случаях железо окрашивает стекло в зеленый цвет. Соединения кобальта окрашивают его в темно-синий цвет; соединения марганца придают ему аметистовый оттенок, а соединения урана придают ему своеобразный желтовато-зеленый цвет. Поскольку железо почти всегда присутствует в ингредиентах, стекло обычно слегка желтоватого цвета. Этот цвет можно устранить, добавив соответствующее количество диоксида марганца, поскольку аметистовый цвет марганца и желтый цвет железа вместе создают белый свет.

Природа стекла. Стекло не является определенным химическим соединением, и его состав варьируется в широких пределах. Плавленное стекло на самом деле представляет собой раствор различных силикатов, таких как силикаты кальция и свинца, в плавленом силикате натрия или калия. Также присутствует определенное количество диоксида кремния. Затем этому раствору дают затвердеть при таких условиях охлаждения, чтобы растворенные вещества не отделялись от растворителя. Соединения, которые используются для окрашивания стекла, иногда превращаются в силикаты, которые затем растворяются в стекле, придавая ему однородный цвет. В других случаях, как в бокалах молочного цвета, которые по внешнему виду напоминают фарфор, цвет или непрозрачность обусловлены мелкодисперсным цветным веществом, равномерно распределенным по всему бокалу, но не растворенным в нем. Молочное стекло получают путем смешивания фторида кальция, оксида олова или какого-либо другого нерастворимого вещества в расплавленном стекле. Медь или золото в металлической форме, рассеянные по стеклу, придают ему оттенки красного.

ТИТАН

Титан - очень широко распространенный элемент в природе, он содержится почти во всех почвах, во многих горных породах и даже в тканях растений и животных. Его не очень много в какой-либо одной местности, и он не имеет большой коммерческой ценности, за исключением использования в черной металлургии. Наиболее распространенной рудой является рутил (TiO_2), который во многих отношениях напоминает кремнезем.

Как по физическим, так и по химическим свойствам титан напоминает кремний, хотя по своему характеру он несколько более металлический. Это сходство наиболее заметно в кислотах титана. Он образует не только метатитановую и ортитановую кислоты, но и большое разнообразие полититановых кислот.

БОР

Встречаемость. Бор никогда не встречается в природе в свободном виде. Он встречается в виде борной кислоты (H_3BO_3) и солей полиборных кислот, которые обычно имеют очень сложные формулы.

Получение и свойства. Бор может быть получен из его оксида восстановлением магнием, точно так же, как в случае с кремнием. По своим свойствам он поразительно напоминает кремний. Он встречается в нескольких аллотропных формах, очень тверд при кристаллизации и довольно неактивен по отношению к реагентам. Он образует гидрид BH_3 и соединяется непосредственно с элементами семейства хлора. Фторид бора (BF_3) очень похож на фторид кремния по способу образования и химическим свойствам.

Оксид бора (B_2O_3). Бор образует один хорошо известный оксид, B_2O_3 , называемый борным ангидридом. Он образуется в виде стекловидной массы при нагревании борной кислоты до высокой температуры. Он очень легко впитывает воду, соединяясь с ней, чтобы снова образовать борную кислоту:



В этом отношении он отличается от диоксида кремния, который не соединяется непосредственно с водой.

Борная кислота (H_3BO_3). Он встречается в природе в значительных количествах и является одним из основных источников соединений бора. Он обнаружен растворенным в воде горячих источников в некоторых населенных пунктах, особенно в Италии. Поскольку они летучи вместе с паром, пар, выходящий из этих источников, содержит некоторое количество борной кислоты. Его легко получить из этих источников путем конденсации и испарения, а необходимое тепло обеспечивается другими горячими источниками.

Борная кислота кристаллизуется в виде перламутровых хлопьев, которые становятся жирными на ощупь. В лаборатории его легко приготовить, обработав крепкий горячий раствор буры серной кислотой. Борная кислота, плохо растворимая в воде, кристаллизуется при охлаждении:

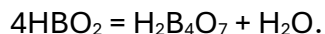


Это вещество является мягким антисептиком и поэтому часто используется в медицине и в качестве консерванта для консервированных продуктов и молока.

Метаборная и полиборная кислоты. При легком нагревании борная кислота превращается в метаборическую кислоту (HBO_2):



При нагревании метаборной кислоты до несколько более высокой температуры образуется тетраборная кислота ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$):



Известны многие другие комплексные кислоты бора.

Бура. Бура представляет собой натриевую соль тетраборной кислоты, имеющую формулу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Он встречается в некоторых засушливых странах, таких как южная Калифорния и Тибет, но в настоящее время производится промышленным способом из минерала колеманита, который представляет собой кальциевую соль сложной борной кислоты. Когда его обрабатывают раствором карбоната натрия, карбонат кальция выпадает в осадок, а из раствора кристаллизуется бура.

При нагревании бура сначала сильно набухает из-за удаления кристаллизационной воды, а затем плавится до прозрачного стекла. Это стекло обладает свойством легко растворять многие оксиды металлов, и по этой причине бура используется в качестве флюса при пайке с целью удаления с паяемых металлических поверхностей пленки оксида, которой они, вероятно, будут покрыты. Эти оксиды часто придают характерный цвет прозрачному стеклу из буры, и поэтому гранулы буры часто используются при тестировании на наличие металлов вместо уже описанных гранул метафосфорной кислоты.

Причина, по которой оксиды металлов растворяются в буре, заключается в том, что бора содержит избыток ангидрида кислоты, что легче увидеть, если записать ее формулу $2\text{NaBO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$. Оксид металла соединяется с этим избытком ангидрида кислоты, образуя смешанную соль метаборной кислоты.

Бора широко используется в качестве компонента эмалей и глазури как для металлических, так и для керамических изделий. Он также используется в качестве флюса при пайке, а в домашних условиях служит слабой щелочью, консервантом для мяса и в большом разнообразии менее важных применений.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Учтите тот факт, что раствор буры в воде является щелочным.
 2. Какой вес кристаллизационной воды составляет 1 кг. из буры содержат?
 3. При воздействии концентрированного раствора буры на нитрат серебра образуется борат серебра. Однако, если раствор буры разбавить, образуется гидроксид серебра. Объясните эту разницу в поведении.
-

ГЛАВА XXII

МЕТАЛЛЫ

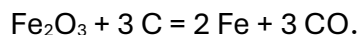
Металлы. Элементы, которые еще предстоит рассмотреть, известны в совокупности как металлы. Их также называют основообразующими элементами, поскольку их гидроксиды являются основаниями. Таким образом, металл может быть определен как элемент, гидроксид которого является основанием. Когда основание растворяется в воде, гидроксильные группы образуют анионы, в то время как металлический элемент образует катионы. С этой точки зрения металл можно определить как элемент, способный образовывать простые катионы в растворе.

Различие между металлом и неметаллом не очень четкое, поскольку гидроксиды ряда элементов при одних условиях действуют как основания, а при других - как кислоты. Мы видели, что сурьма является элементом такого рода.

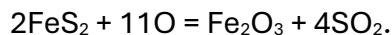
Встречаемость металлов в природе. Некоторые из этих металлов встречаются в природе в свободном состоянии. Среди них золото, платина и часто медь. Обычно они встречаются в сочетании с другими элементами в виде оксидов или солей различных кислот. Силикаты, карбонаты, сульфиды и сульфатсодержащие соединения являются наиболее распространенными солями. Все неорганические вещества, встречающиеся в природе, независимо от того, содержат они металл или нет, называются *минералами*. Те минералы, из которых можно извлечь полезное вещество, называются *рудами* этого вещества. Эти два термина наиболее часто используются в связи с металлами.

Извлечение металлов,—металлургия. Процесс извлечения металла из его руд называется металлургией металла. Металлургия каждого металла имеет свои особенности, но существует несколько методов общего применения, которые очень часто используются.

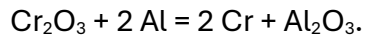
1. *Восстановление оксида углеродом.* Многие металлы встречаются в природе в форме оксидов. Когда эти оксиды нагревают до высокой температуры вместе с углеродом, кислород соединяется с ним, и металл высвобождается. Железо, например, встречается в основном в форме оксида Fe_2O_3 . При нагревании его с углеродом происходит реакция, выраженная в следующем уравнении:



Многие руды, отличные от оксидов, могут быть преобразованы в оксиды, которые затем могут быть восстановлены углеродом. Превращение таких руд в оксиды обычно осуществляется путем нагревания, и этот процесс называется *обжигом*. Многие карбонаты и гидроксиды при нагревании разлагаются непосредственно на оксид. Сульфиды, с другой стороны, необходимо нагревать в потоке воздуха, при этом кислород воздуха вступает в реакцию. Следующие уравнения послужат иллюстрацией этих изменений в случае железных руд:



2. *Восстановление оксида алюминием.* Однако не все оксиды могут быть восстановлены углеродом. В таких случаях может использоваться алюминий. Таким образом, хром может быть получен в соответствии со следующим уравнением:



Этот метод является сравнительно новым, его ввел в употребление немецкий химик Гольдшмидт; поэтому его иногда называют методом Гольдшмидта.

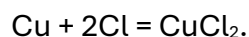
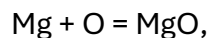
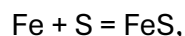
3. *Электролиз.* В последние годы все шире используется электрический ток при получении металлов. В некоторых случаях отделение металла от его соединений достигается пропусканием тока через раствор подходящей соли металла, при этом металл обычно наносится на катод. В других случаях ток пропускается через расплавленную соль металла, причем хлорид лучше всего подходит для этой цели.

Электрохимическая промышленность. Большая часть электрохимической промышленности страны осуществляется там, где в изобилии используется энергия воды, поскольку это дает самые дешевые средства для выработки электроэнергии. Ниагарский водопад - самый важный

населенный пункт в этой стране для таких отраслей промышленности, и там производится много различных электрохимических продуктов. Некоторые отрасли промышленности зависят от электролитических процессов, в то время как в других электрическая энергия используется просто как источник тепла в электрических печах.

Получение соединений металлов. Поскольку соединения металлов столь многочисленны и разнообразны по своему характеру, существует множество способов их получения. Во многих случаях свойства вещества, подлежащего приготовлению, или материала, доступного для его приготовления, предполагают довольно необычный способ. Однако существует ряд общих принципов, которые постоянно применяются при получении соединений металлов, и четкое понимание их позволит сэкономить много времени и усилий при запоминании деталей в любом конкретном случае. Наиболее важными из этих общих методов получения соединений являются следующие:

1. *Путем прямого соединения двух элементов.* Обычно это достигается путем совместного нагрева двух элементов. Таким образом, сульфиды, хлориды и оксиды металла обычно могут быть получены таким способом. Примерами этого метода служат следующие уравнения:



2. *Путем разложения соединения.* Это разложение может быть вызвано либо одним нагреванием, либо совместным действием тепла и восстановителя. Таким образом, при нагревании нитрата металла обычно получается оксид металла. Нитрат меди, например, разлагается следующим образом:



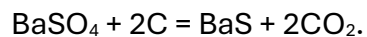
Аналогичным образом карбонаты металлов образуют оксиды, таким образом:



Большинство гидроксидов при нагревании образуют оксид и воду:

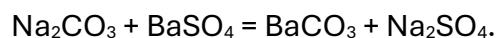


При нагревании с углеродом сульфаты восстанавливаются до сульфидов, таким образом:



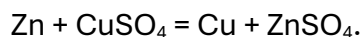
3. *Методы, основанные на равновесии в растворе.* При получении соединений первым требованием является то, чтобы выбранные реакции были такого рода, чтобы они приводили к завершению. В главе о химическом равновесии было показано, что реакции в растворе могут завершиться любым из трех способов: (1) может образоваться газ, который выходит из раствора; (2) может образоваться нерастворимое твердое вещество, которое выпадает в осадок; (3) два разных иона могут объединяться, образуя недиссоциированные молекулы. При разумном выборе материалов эти принципы могут быть применены к получению большого разнообразия соединений, и иллюстрации таких методов будут очень часто встречаться на последующих страницах.

4. *Методами термоядерного синтеза.* Иногда случается, что вещества, которые нерастворимы в воде и кислотах и которые поэтому не могут быть подвергнуты двойному разложению обычным способом, растворимы в других жидкостях, а при растворении в них могут разлагаться и превращаться в другие желаемые соединения. Таким образом, сульфат бария не растворим в воде, а серная кислота, будучи менее летучей, чем большинство других кислот, не может быть легко удалена из этой соли. При контакте с расплавленным карбонатом натрия, однако она растворяется в ней, и поскольку карбонат бария нерастворим в расплавленном карбонате натрия, происходит двойное разложение:



При растворении охлажденной смеси в воде образующийся в результате реакции сульфат натрия вместе с любым присутствующим избытком карбоната натрия растворяется. Затем карбонат бария можно отфильтровать и преобразовать в любую желаемую соль с помощью уже описанных процессов.

5. *Действием металлов на соли других металлов.* Когда полоску цинка помещают в раствор соли меди, медь осаждается, и эквивалентное количество цинка переходит в раствор:



Подобным образом медь осаждает серебро из своих солей:



Можно составить таблицу металлов таким образом, чтобы любой из них в таблице выпадал в осадок из любого следующего за ним металла из его солей. Ниже приведен список некоторых наиболее распространенных металлов, расположенных таким образом:

Цинк
Железо
Олово
Свинец
Медь
Висмут,

Ртуть,
Серебро
, Золото

Согласно этой таблице, медь осаждает висмут, ртуть, серебро или золото из их солей и, в свою очередь, осаждается цинком, железом, оловом или свинцом. Этот принцип используется при очистке некоторых металлов, а иногда и при получении металлов и их соединений.

Важные нерастворимые соединения. Поскольку осадки играют столь важную роль в реакциях, которым подвергаются вещества, а также в получении многих химических соединений, важно знать, какие вещества являются нерастворимыми. Зная это, мы можем во многих случаях предсказывать реакции при определенных условиях, и нам помогают в разработке способов получения желаемых соединений. Хотя не существует общего правила, которое позволило бы предсказать растворимость любого данного соединения, тем не менее можно сделать несколько общих утверждений, которые окажут большую помощь.

1. *Гидроксиды.* Все гидроксиды нерастворимы, за исключением гидроксидов аммония, натрия, калия, кальция, бария и стронция.
2. *Нитраты.* Все нитраты растворимы в воде.
3. *Хлориды.* Все хлориды растворимы, за исключением хлоридов серебра и ртути. (Хлорид свинца растворим, но слабо.)
4. *Сульфаты.* Все сульфаты растворимы, за исключением сульфатов бария, стронция и свинца. (Сульфаты серебра и кальция растворимы лишь умеренно.)
5. *Сульфиды.* Все сульфиды нерастворимы, за исключением сульфидов аммония, натрия и калия. Сульфиды кальция, бария, стронция и магния нерастворимы в воде, но при гидролизе превращаются в растворимые сульфиды кислот. По этой причине они не могут быть получены путем выпадения осадков.
6. *Карбонаты, фосфаты и силикаты.* Все обычные карбонаты, фосфаты и силикаты нерастворимы, за исключением карбонатов аммония, натрия и калия.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Напишите уравнения, представляющие четыре различных способа приготовления $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
 2. Напишите уравнения, представляющие шесть различных способов получения ZnSO_4 .
 3. Напишите уравнения для двух реакций, чтобы проиллюстрировать каждый из трех способов завершения реакций в растворах.
 4. Приведите один или несколько методов получения каждого из следующих соединений: CaCl_2 , PbCl_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Ag_2S , PbO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (о растворимости см. Последний абзац главы). Укажите в каждом конкретном случае общий принцип, лежащий в основе выбранного метода приготовления.
-

ГЛАВА XXIII

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

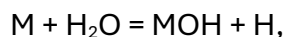
	Символ	атомная масса	плотность	температура плавления	сначала получают
литий	литий	7.03	0.59	186.°	Дэви 1820
Натрия	Na	23.05	0.97	97.6°	"1807
Калия	K	39.15	0.87	62.5°	" 1807
Рубидия	РБ	85.5	1.52	38.5°	Бунзена 1861
Cæsium	B CS	132.9	1.88	26.5°	" 1860

Семья. Металлы, перечисленные в приведенной выше таблице, составляют четное семейство в группе I периодического расположения элементов и, следовательно, образуют естественное семейство. Название щелочных металлов обычно применяется к этому семейству по той причине, что гидроксиды наиболее известных представителей семейства, а именно натрия и калия, долгое время назывались щелочами.

1. *Возникновение.* Хотя ни один из этих металлов не встречается в природе в свободном виде, их соединения очень широко распространены, их особенно много в морских и минеральных водах, в соляных пластах и во многих горных породах. Только натрий и калий встречаются в изобилии, остальные редко встречаются в сколько-нибудь значительных количествах.

2. *Подготовка.* Металлы удобнее всего получать электролизом их расплавленных гидроксидов или хлоридов, хотя их можно получить путем восстановления их оксидов или карбонатов углеродом.

3. *Свойства.* Это мягкие, легкие металлы с низкой температурой плавления и небольшой плотностью, как указано в таблице. Их температура плавления изменяется обратно пропорционально их атомному весу, в то время как их плотности (за исключением натрия) изменяются прямо пропорционально им. Чистые металлы имеют серебристый блеск, но сразу же тускнеют под воздействием воздуха из-за образования пленки оксида на поверхности металла. Поэтому их консервируют в какой-либо жидкости, такой как каменноугольное масло, которое не содержит кислорода. Из-за их сильного сродства к кислороду они с большой легкостью разлагают воду, образуя гидроксиды и выделяя водород в соответствии с уравнением



где М обозначает любой из этих металлов. Эти гидроксиды представляют собой твердые вещества белого цвета; они легко растворимы в воде и обладают очень сильными основными свойствами. Эти основания почти равны по прочности, то есть все они диссоциируют в воде примерно в одинаковой степени.

4. *Соединения.* Щелочные металлы почти всегда действуют как одновалентные элементы при образовании соединений, состав которых может быть представлен такими формулами, как МН, МСl, МNO₃, М₂SO₄, М₃PO₄. Эти соединения при растворении в воде диссоциируют таким образом, что образуют простые, одновалентные металлические ионы, которые не имеют цвета.

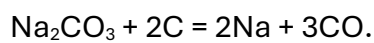
За исключением лития, эти металлы образуют очень мало нерастворимых соединений, так что содержащие их осадки получаются нечасто. Подробно будут изучены только натрий и калий, поскольку другие металлы этого семейства имеют относительно небольшое значение.

Соединения натрия и калия настолько схожи по свойствам, что их можно использовать взаимозаменяемо для большинства целей. При прочих равных условиях предпочтение отдается соединениям натрия, а не соединениям калия, поскольку они дешевле. Когда данное соединение натрия является расплывчатым или настолько растворимым, что его трудно очистить, вместо него получают соответствующее соединение калия, при условии, что его свойства более желательны в этих отношениях.

НАТРИЙ

Встречается в природе. Большие залежи хлорида натрия были обнаружены в различных частях света, и вода океана, а также многих озер и источников содержит его в значительных количествах. Этот элемент также входит в состав многих горных пород и, следовательно, присутствует в почве, образовавшейся в результате их распада. Минерал криолит (Na_3AlF_6) является важным веществом, а нитраты, карбонаты и бораты также встречаются в природе.

Приготовление. В 1807 году сэру Хамфри Дэви удалось получить очень небольшие количества металлического натрия путем электролиза плавленного гидроксида. Из-за стоимости электроэнергии в течение многих лет считалось более экономичным готовить его путем восстановления карбоната углеродом в соответствии со следующим уравнением:



Однако стоимость выработки электрического тока снизилась до такой степени, что теперь более экономично получать натрий оригинальным методом Дэви, а именно электролизом плавленного гидроксида или хлорида. При использовании хлорида управлять процессом сложно из-за более высокой температуры, необходимой для поддержания расплавления электролита, и из-за коррозионного воздействия расплавленного хлорида на емкость.



СЭР ХАМФРИ ДЭВИ

(англичанин) (1778-1829)

Выделил натрий, литий, калий, барий, стронций и кальций с помощью электролиза; продемонстрировал элементарную природу хлора; изобрел предохранительную лампу; обнаружил одурманивающее действие закиси азота

Техническая подготовка. Гидроксид натрия расплавляется в цилиндрическом железном сосуде (рис. 76), через дно которого поднимается катод *К*. Несколько анодов *А* подвешены вокруг катода сверху. Цилиндрический сосуд *С* плавает в расплавленной щелочи непосредственно над катодом, и под этим колпачком собираются натрий и водород, выделяющиеся на катоде. Водород выходит при поднятии крышки, а натрий, защищенный от попадания воздуха водородом, время от времени снимается или сливается. Кислород

высвобождается на аноде и выходит в воздух через отверстия *O*, не вступая в контакт с натрием или водородом. Этот процесс активно осуществляется на Ниагарском водопаде.

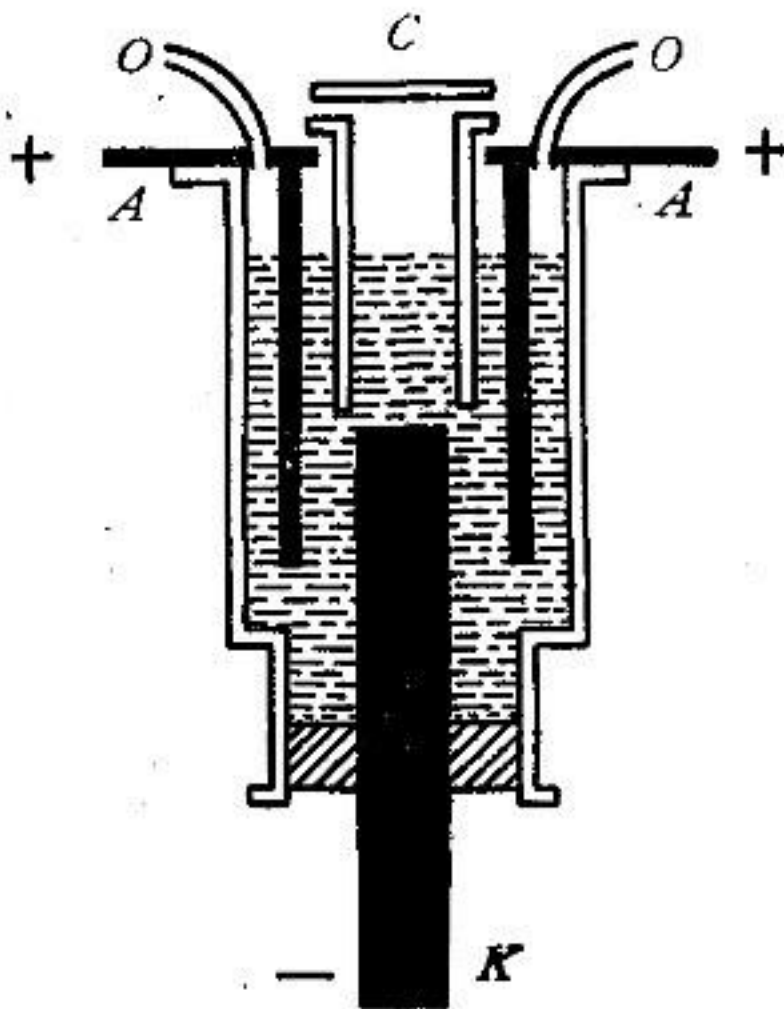


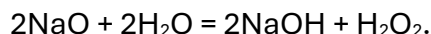
Рис. 76

Свойства. Натрий - серебристо-белый металл, примерно такой же тяжелый, как вода, и такой мягкий, что его можно легко формовать пальцами или запрессовывать в проволоку. Он очень активен химически, с большой энергией соединяясь с большинством неметаллических элементов, таких как кислород и хлор. Он часто выводит эти элементы из соединения с другими элементами и, таким образом, способен разлагать воду, а также оксиды и хлориды многих металлов.

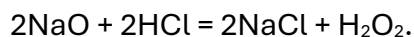
Перекись натрия (NaO). Поскольку натрий является одновалентным элементом, следует ожидать, что он образует оксид формулы Na_2O . Хотя такой оксид можно получить, перекись (NaO) гораздо более известна. Это желтовато-белый порошок, получаемый путем сжигания натрия на воздухе. Его основное применение - в качестве окислителя. При нагревании с окисляемыми веществами он отдает часть своего кислорода, как показано в уравнении



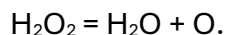
Вода разлагает его в соответствии с уравнением



Кислоты легко воздействуют на него, образуя натриевую соль и перекись водорода:



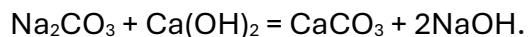
В этих последних двух реакциях образующийся диоксид водорода может разлагаться на воду и кислород, если дать температуре подняться:



Перекиси. Следует помнить, что диоксид бария ($\text{BaO}_{\{2\}}$) при обработке кислотами выделяет диоксид водорода, а диоксид марганца выделяет кислород при нагревании с серной кислотой. Оксиды, которые при обработке водой или кислотой выделяют либо диоксид водорода, либо кислород, называются пероксидами.

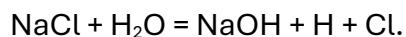
гидроксид натрия (*каустическая сода*) (NaOH). 1. *Приготовление.* Гидроксид натрия получают в промышленных масштабах несколькими способами.

(a) В более старом процессе, который все еще широко используется, карбонат натрия обрабатывают гидроксидом кальция, суспендированным в воде. Карбонат кальция осаждается в соответствии с уравнением



Разбавленный раствор гидроксида натрия, отфильтрованный от карбоната кальция, выпаривают до образования пасты, а затем разливают по формам для затвердевания. Продается в виде тонких палочек.

(b) Более новые методы зависят от электролиза хлорида натрия. В процессе Кастнера раствор соли подвергается электролизу, реакция которого выражается следующим образом:



Хлор выделяется в виде газа, а хитроумное механическое устройство предотвращает смешивание гидроксида натрия с солью в растворе.

В процессе Аккера электролитом является *расплавленный* хлорид натрия. Хлор выделяется в виде газа на аноде, в то время как натрий сплавляется с расплавленным свинцом, который образует катод. При обработке этого сплава водой происходит следующая реакция:

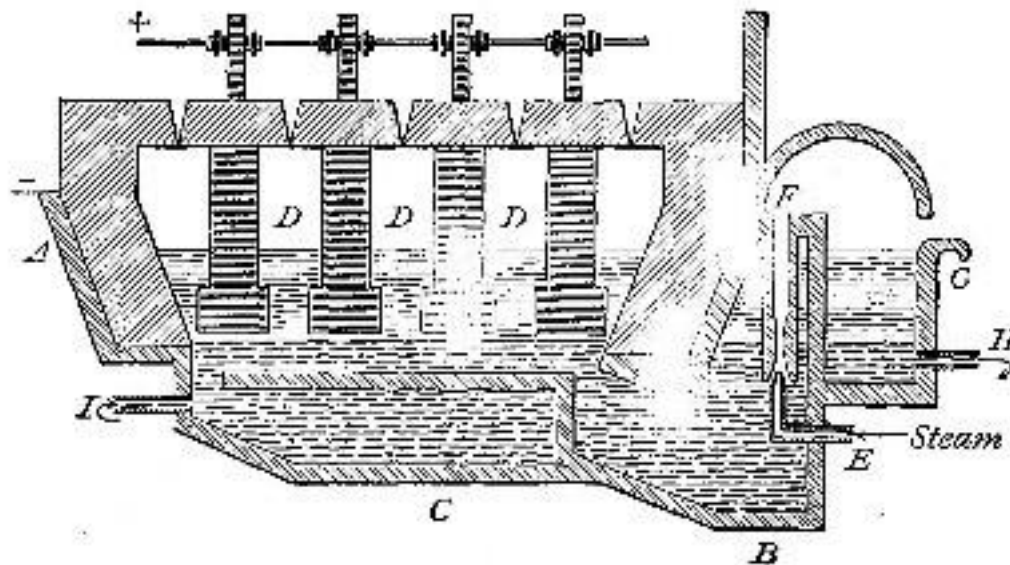
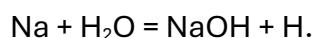


Рис. 77

Технический процесс. Схема печи Акера представлена на рис. 77. Печь представляет собой чугунный короб неправильной формы, разделенный на три отсека: А, В и С. Отсек А облицован магнезиальным кирпичом. Отсеки В и С заполнены расплавленным свинцом, который также покрывает дно А на глубину около дюйма. Над этим слоем в А расплавлена соль, в которую погружают углеродные аноды *D*. Металлическая коробка и расплавленный свинец - это катод.

Во время работы печи на анодах выделяется хлор, который отводится по трубе (не представлена) в камеры с отбеливающим порошком. Натрий высвобождается на поверхности расплавленного свинца в А и сразу же сплавляется с ним. По трубе *E* мощная струя пара подается через отверстие в В вверх в узкую трубу *F*. Это выталкивает свинцовый сплав вверх по трубке в камеру *G*.

В этом процессе водяной пар разлагается натрием, содержащимся в сплаве, с образованием расплавленного гидроксида натрия и водорода. Расплавленный свинец и гидроксид натрия разделяются на два слоя в *граммах*, и гидроксид натрия, находящийся сверху, переливается в резервуары, из которых его откачивают и упаковывают в металлические бочки. Свинец возвращается в другие отсеки печи по трубе, ведущей от *H* к *I*. Отсек С служит просто резервуаром для избытка расплавленного свинца.

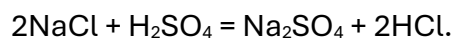
2. *Свойства.* Гидроксид натрия представляет собой белое, кристаллическое, хрупкое вещество, которое быстро поглощает воду и углекислый газ из воздуха. Как следует из названия (каустическая сода), это очень агрессивное вещество, оказывающее дезинтегрирующее действие на большинство тканей животных и растений. Это сильная основа. Он используется во многих химических производствах и под названием щелочи в небольшой степени используется в качестве чистящего средства в бытовых целях.

Хлорид натрия (поваренная соль) (NaCl). 1. *Приготовление.* Хлорид натрия, или обычная соль, очень широко распространен в природе. Толстые слои, очевидно, отложившиеся когда-то в результате испарения соленой воды, обнаружены во многих местах. В Соединенных Штатах

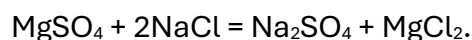
наиболее важными источниками соли являются Нью-Йорк, Мичиган, Огайо и Канзас. Иногда соль добывают, особенно если она находится в чистом виде, называемом каменной солью. Чаще всего крепкий рассол откачивают из глубоких скважин, погруженных в отложения соли, а затем выпаривают в больших емкостях до тех пор, пока соль не выкристаллизуется. Кристаллы имеют форму маленьких кубиков и не содержат кристаллизационной воды; однако некоторое количество воды удерживается в полостях в кристаллах и вызывает разложение соли при нагревании.

2. Использование. Поскольку соль настолько распространена в природе, она служит отправной точкой при получении всех соединений, содержащих либо натрий, либо хлор. Сюда входят многие вещества, имеющие первостепенное значение для цивилизации, такие как мыло, стекло, соляная кислота, сода и отбеливающий порошок. Таким образом, ежегодно производится огромное количество соли. Небольшие количества необходимы для жизни человека и животных. Чистая соль не впитывает влагу; тот факт, что обычная соль становится влажной на воздухе, объясняется не каким-либо свойством соли, а обычно встречающимися в ней примесями, особенно хлоридами кальция и магния.

Сульфат натрия (Глауберова соль) ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Эту соль получают действием серной кислоты на хлорид натрия, при этом образуется соляная кислота:



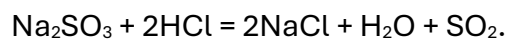
Некоторое количество сульфата натрия получают по реакции, представленной в уравнении



Сульфат магния, необходимый для этой реакции, получают в больших количествах при производстве хлорида калия и, поскольку он не представляет особой ценности для каких-либо других целей, используют таким образом. Реакция зависит от того факта, что сульфат натрия является наименее растворимым из любого из четырех факторов в уравнении и, следовательно, кристаллизуется при смешивании горячих насыщенных растворов сульфата магния и хлорида натрия и охлаждении полученной смеси.

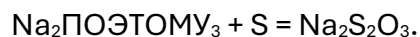
Сульфат натрия образует крупные флуоресцирующие кристаллы. Соль широко используется в производстве карбоната натрия и стекла. Небольшие количества используются в медицине.

Сульфит натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Сульфит натрия получают действием диоксида серы на растворы гидроксида натрия, причем реакция аналогична действию диоксида углерода на гидроксид натрия. Как и карбонат, сульфит легко разлагается кислотами:



Из-за этой реакции сульфит натрия используется как удобный источник диоксида серы. Он также используется в качестве дезинфицирующего средства и консерванта.

тиосульфат натрия (*гипосульфит соды или "гипо"*) ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Эту соль, обычно называемую гипосульфитом натрия, или просто гипо, получают путем кипячения раствора сульфита натрия с серой:



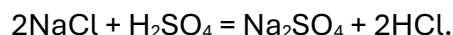
Он используется в фотографии и в отбеливающей промышленности для поглощения избытка хлора, который остается на отбеленных тканях.

Соединения тиио. Приставка "тиио" означает серу. Он используется для обозначения веществ, которые могут рассматриваться как полученные из кислородных соединений путем замены всего или части содержащегося в них кислорода серой. Тиосульфаты можно рассматривать как сульфаты, в которых один атом кислорода был заменен атомом серы. В этом можно убедиться, сравнив формулу Na_2SO_4 (сульфат натрия) с формулой $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (тиосульфат натрия).

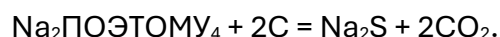
Карбонат натрия (*натриевая соль*) ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). В настоящее время для производства этого важного вещества используются два различных метода.

1. *Процесс Ле Блана.* Этот более старый процесс включает в себя несколько различных реакций, как показано в следующих уравнениях.

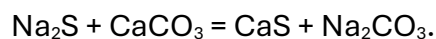
(a) хлорид натрия сначала превращается в сульфат натрия:



(b) Затем сульфат натрия восстанавливают до сульфида нагреванием с углеродом:



(c) Затем сульфид натрия нагревают с карбонатом кальция, при этом происходит двойное разложение:

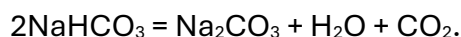
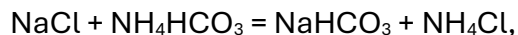


Техническое получение карбоната натрия. На заводе-изготовителе последние две реакции протекают в рамках одного процесса. Сульфат натрия, уголь и порошкообразный известняк нагреваются вместе до довольно высокой температуры. Уголь превращает сульфат в сульфид, который, в свою очередь, вступает в реакцию с карбонатом кальция. Некоторое количество известняка разлагается под действием тепла, образуя оксид кальция. При обработке водой оксид кальция превращается в гидроксид, и это предотвращает разложение в воде нерастворимого сульфида кальция.

Неочищенным продуктом процесса является твердая черная лепешка, называемая черной золой. При разбавлении этой массы водой карбонат натрия переходит в раствор. Чистый карбонат получают выпариванием этого раствора, кристаллизуясь из него в кристаллы формулы

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Поскольку более 60% этой соли составляет вода, кристаллы иногда нагревают до тех пор, пока они не удалятся. Продукт называется кальцинированной содой и, конечно, более ценен, чем кристаллизованная соль.

2. *Процесс Сольве*. Этот более современный процесс зависит от реакций, представленных в уравнениях



Причина, по которой происходит первая реакция, заключается в том, что гидрокарбонат натрия плохо растворим в воде, в то время как другие соединения легко растворимы. При соединении крепких растворов хлорида натрия и гидрокарбоната аммония выпадает в осадок труднорастворимый гидрокарбонат натрия. Он преобразуется в обычный карбонат при нагревании, реакция представлена во втором уравнении.

Техническая подготовка. В процессе Solvay очень концентрированный раствор соли сначала насыщается газообразным аммиаком, а затем в раствор вводится поток углекислого газа. Таким образом, образуется гидрокарбонат аммония:



Это вступает в двойное разложение с солью, как показано в первом уравнении процесса Сольве. После осаждения гидрокарбоната натрия маточные растворы, содержащие хлорид аммония, обрабатывают известью:



Известь получают путем обжига известняка:



Аммиак и диоксид углерода, выделяющиеся в двух последних реакциях, используются для получения дополнительного количества гидрокарбоната аммония. Таким образом, будет видно, что потери аммиака не происходит. Единственными постоянно израсходованными материалами являются карбонат кальция и соль, в то время как единственным отходом является хлорид кальция.

Исторический. В прежние времена карбонат натрия получали путем сжигания морских водорослей и извлечения карбоната из их золы. По этой причине соль называли *кальцинированной содой*, и это название до сих пор широко используется. Во время Французской революции эти поставки были прекращены, и по поручению французского правительства Ле Блан провел исследование методов получения карбоната непосредственно из соли. В результате он разработал метод, который носит его имя и который использовался исключительно в течение многих лет. Он был в значительной степени заменен процессом Сольве, преимущество которого заключается в том, что используемые материалы недороги и что используемый гидрокарбонат аммония может быть регенерирован из продуктов,

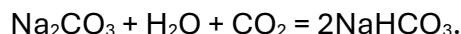
образующихся в процессе. Кроме того, значительно экономятся затраты на топливо, а гидрокарбонат натрия, который является первым продуктом этого процесса, сам по себе имеет множество коммерческих применений. Однако процесс Ле Блан все еще используется, поскольку образующаяся соляная кислота представляет ценность.

Побочные продукты. Вещества, полученные в данном процессе, помимо основного продукта, называются побочными продуктами. Успех многих процессов зависит от ценности образующихся побочных продуктов.

Таким образом, соляная кислота, побочный продукт процесса Ле Блан, достаточно ценна, чтобы окупать процесс, хотя карбонат натрия можно удешевить другими способами.

Свойства карбоната натрия. Карбонат натрия образует крупные кристаллы формулы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Он имеет слабощелочную реакцию и используется для стирки под названием стиральной соды. Простое упоминание о том, что он используется при производстве стекла, мыла и многих химических реагентов, укажет на его важность в промышленности. Это один из немногих растворимых карбонатов.

Гидрокарбонат натрия (бикарбонат соды) (NaHCO_3). Эта соль, обычно называемая бикарбонатом соды или пищевой содой, производится по процессу Сольве, как описано выше, или путем превращения углекислого газа в крепкие растворы карбоната натрия:



Бикарбонат, будучи малорастворимым, кристаллизуется. Смесь бикарбоната с каким-либо веществом (обычно используется соединение, известное как винный камень), которое медленно вступает с ним в реакцию, выделяя углекислый газ, в основном используется в выпечке. Образующийся углекислый газ проникает сквозь тесто, делая его пористым и легким.

Нитрат натрия (селитра Чили) (NaNO_3). Это вещество встречается в природе в ряде мест в засушливых регионах, где оно образовалось, по-видимому, в результате разложения органических веществ в присутствии воздуха и солей натрия. Крупнейшие месторождения находятся в Чили, и большая часть нитратов, используемых в торговле, поступает из этой страны. Меньшие месторождения находятся в Калифорнии и Неваде. Техническую соль получают путем растворения неочищенного нитрата в воде, позволяя нерастворимым землистым веществам осесть и выпаривая полученный таким образом прозрачный раствор до кристаллизации. Растворимые примеси по большей части остаются в маточных растворах.

Поскольку эта соль является единственным нитратом, широко встречающимся в природе, из нее получают другие нитраты, а также азотную кислоту. Он используется в огромных количествах при производстве серной кислоты и нитрата калия, а также в качестве удобрения.

Фосфат натрия ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Поскольку фосфорная кислота имеет три замещаемых атома водорода, возможны три фосфата натрия — две кислотные соли и один обычный. Все три могут быть получены без труда, но широко используется только динатрийфосфат, представляющий

собой соль, которую обычно называют фосфатом натрия. Он получается путем воздействия фосфорной кислоты на карбонат натрия:



Он интересен тем, что является одним из немногих фосфатов, растворимых в воде, и является солью, обычно используемой, когда необходим растворимый фосфат.

Обычный фосфат натрия (Na_3PO_4). Хотя это обычная соль, ее раствор имеет сильно щелочную реакцию. Это связано с тем, что соль гидролизуется в растворе до гидроксида натрия и динатрийфосфата, как показано в уравнении



Гидроксид натрия сильно щелочной, в то время как динатрийфосфат имеет почти нейтральную реакцию. Следовательно, раствор в целом щелочной. Соль получают путем добавления большого избытка гидроксида натрия к раствору динатрийфосфата и выпаривания до кристаллизации. Избыток гидроксида натрия обращает реакцию гидролиза вспять, и нормальная соль кристаллизуется.

Тетраборат натрия (бура) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Свойства этого важного соединения обсуждались в разделе "Бор".

КАЛИЙ

Встречается в природе. Калий входит в состав многих распространенных горных пород и минералов и поэтому является довольно распространенным элементом, хотя и не таким распространенным, как натрий. Полевой шпат, который встречается как сам по себе, так и в составе гранита, содержит значительное количество калия. Этот элемент входит в состав всех глинистых слюд, а также встречается в очень крупных месторождениях в Штассфурте, Германия, в виде хлорида и сульфата, связанных с соединениями натрия и магния. В небольших количествах он содержится в виде нитрата и во многих других формах.

Естественное разложение горных пород, содержащих калий, приводит к образованию различных соединений этого элемента во всех плодородных почвах. Его растворимые соединения поглощаются растущими растениями и превращаются в сложные растительные вещества; при их сжигании калий остается в золе в виде карбоната. Сырой карбонат, получаемый из древесной золы, раньше был основным источником соединений калия; в настоящее время их в основном получают из солей месторождений Штассфурта.

Соли из Штассфурта. Эти соли образуют очень обширные месторождения в средней и северной Германии, наиболее известным местом их разработки является Штассфурт. Отложения очень толстые и покоятся на огромном слое обычной соли. Они имеют форму ряда слоев, каждый из которых состоит в основном из одной минеральной соли. Поперечный разрез этих отложений показан на рис. 78. Хотя с химической точки зрения эти пласты представляют собой соли, они такие же твердые, как многие виды камня, и добываются так же, как камень или уголь. Поскольку пласты различаются по общему виду, каждый из них может добываться отдельно, и различные полезные ископаемые могут разрабатываться методами,

адаптированными к каждому конкретному случаю. Основными полезными ископаемыми, имеющими коммерческое значение в этих месторождениях, являются следующие:

Сильвин	KCl .
Ангидрит	CaSO_4 .
Карналлит	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
Каинит	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
Полигалит	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Кизерит	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Шенит	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Получение и свойства. Металл получают тем же методом, что и при получении натрия. Во многих отношениях он очень похож на натрий, главное отличие состоит в том, что он еще более энергично воздействует на другие вещества. Свежесрезанная блестящая поверхность мгновенно тускнеет из-за окисления воздухом. Он очень энергично разлагает воду, причем теплоты реакции достаточно для воспламенения выделяющегося водорода. Он несколько легче натрия и сохраняется под действием бензина.

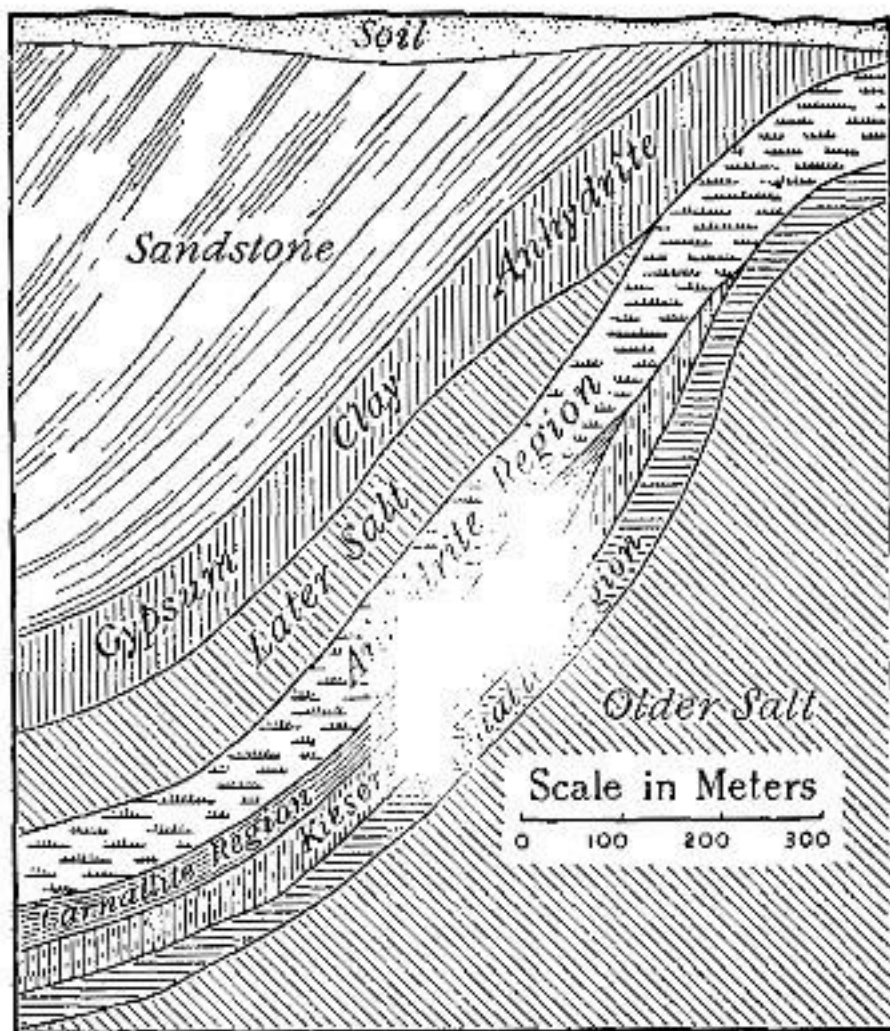
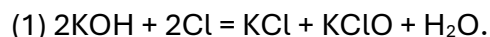


Рис. 78

гидроксид калия (*едкий калий*) (KOH). Гидроксид калия получают методами, в точности аналогичными тем, которые используются при получении гидроксида натрия, на соединение которого он очень похож как по физическим, так и по химическим свойствам. Он используется не в очень большой степени, заменяясь более дешевым гидроксидом натрия.

Действие галогеновых элементов на гидроксид калия. При добавлении любого из трех галогенных элементов — хлора, брома и йода — к раствору гидроксида калия происходит реакция, характер которой зависит от условий эксперимента. Таким образом, когда хлор вводят в холодный разбавленный раствор гидроксида калия, происходит реакция, выражаемая следующим уравнением:



С другой стороны, если раствор гидроксида концентрированный и горячий, гипохлорит калия, образующийся в соответствии с уравнением (1), распадается так же быстро, как и образуется:



Уравнение (1) после умножения на 3 может быть объединено с уравнением (2), давая следующее:

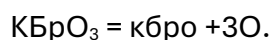


Это представляет в одном уравнении действие хлора на горячие концентрированные растворы гидроксида калия. Посредством этих реакций можно получить хлорид калия, гипохлорит калия и хлорат калия. Заменяя хлор бромом или йодом, получают соответствующие соединения этих элементов. Некоторые из этих соединений можно получить более дешевыми способами.

Если галогеновый элемент добавить к раствору гидроксида натрия или гидроксида кальция, то происходящая реакция в точности аналогична той, которая происходит с гидроксидом калия. Следовательно, таким способом можно получить соединения натрия и кальция, соответствующие приведенным выше соединениям калия.

Хлорид калия (KCl). Эта соль встречается в природе в морской воде, в минерале сильвине и в сочетании с хлоридом магния в виде карналлита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Его готовят из карналлита, насыщая минералом кипящую воду и давая раствору остыть. Минерал разлагается в растворе, и хлорид калия кристаллизуется при охлаждении, в то время как очень растворимый хлорид магния остается в растворе. Соль очень похожа на хлорид натрия как по физическим, так и по химическим свойствам. Он используется при получении почти всех других солей калия и вместе с сульфатом калия используется в качестве удобрения.

Бромид калия (KBr). При добавлении брома к горячему концентрированному раствору гидроксида калия образуется смесь бромистого калия и бромата калия в соответствии с уже рассмотренными реакциями. Специального применения бромату нет, поэтому раствор выпаривают досуха, а остаток, состоящий из смеси бромата и бромида, сильно нагревают. При этом бромат преобразуется в бромид следующим образом:



Затем бромид кристаллизуется из воды, образуя крупные бесцветные кристаллы. Он используется в медицине и фотографии.

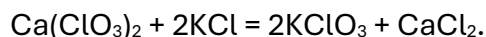
Йодид калия (KI). Йодид калия можно получить точно таким же способом, который только что был описан для бромида, заменив бром йодом. Чаще всего это делается следующим образом. Железные опилки обрабатывают йодом, образуя соединение Fe_3I_8 ; при кипячении этого вещества с карбонатом калия происходит реакция, представленная в следующем уравнении:



Йодид калия находит свое основное применение в медицине.

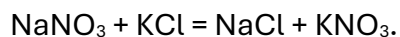
Хлорат калия (KClO_3). Эта соль, как только что было объяснено, может быть получена путем воздействия хлора на крепкие растворы гидроксида калия. Хлорат калия в основном используется в качестве окислителя при производстве спичек, фейерверков и взрывчатых веществ; он также используется для получения кислорода и в медицине.

Коммерческое приготовление. Обратившись к реакции между хлором и горячими концентрированными растворами гидроксида калия, можно увидеть, что из шести молекул гидроксида калия образуется только одна молекула хлората калия. Частично из-за этого низкого выхода, а частично из-за того, что гидроксид калия является довольно дорогим, этот процесс не является экономичным для получения хлората калия. Коммерческий метод заключается в следующем. Хлор переходит в горячие растворы гидроксида кальция, соединения, которое является очень дешевым. Полученные хлорид и хлорат кальция хорошо растворимы. К раствору этих солей добавляют хлорид калия, и по мере остывания раствора кристаллизуется труднорастворимый хлорат калия:



Также используются электрохимические процессы.

Нитрат калия (селитра) (KNO_3). Ранее эту соль производили путем разложения отходов животноводства на открытом воздухе в присутствии древесной золы или землянистых материалов, содержащих калий. В этих условиях азот, содержащийся в органическом веществе, частично превращается в нитрат калия, который был получен путем экстрагирования массы водой и выпаривания до кристаллизации. Этот грубый и медленный процесс в настоящее время почти полностью заменен производственным процессом, при котором калиевую соль получают из чили-селитры:

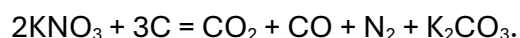


Этот процесс стал возможным благодаря открытию залежей нитрата чили и хлористого калия в месторождениях Штассфурта.

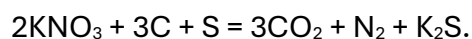
Успех реакции зависит от того, по-видимому, незначительного факта, что хлорид натрия почти одинаково растворим в холодной и горячей воде. Все четыре фактора в уравнении в значительной степени растворимы в холодной воде, но в горячей воде хлорид натрия гораздо менее растворим, чем остальные три. Когда горячие насыщенные растворы нитрата натрия и хлорида калия соединяют, хлорид натрия выпадает в осадок, и его можно отфильтровать, оставляя нитрат калия в растворе вместе с небольшим количеством хлорида натрия. При охлаждении нитрат калия кристаллизуется, оставляя в растворе небольшое количество других солей.

Нитрат калия представляет собой бесцветную соль, образующую очень крупные кристаллы. Он устойчив на воздухе, а при нагревании является хорошим окислителем, довольно легко отдающим кислород. Его основное применение - в производстве пороха.

Порох. Цель, к которой стремятся при приготовлении пороха, состоит в получении твердого вещества, которое останется неизменным при обычных условиях, но которое легко взорвется при воспламенении, выделяя большой объем газа. При воспламенении смеси углерода и нитрата калия образуется большое количество газа, как будет видно из уравнения



При добавлении серы в смесь значительно увеличивается объем газа, образующегося при взрыве:



Порох представляет собой просто механическую смесь этих трех веществ в пропорции, необходимой для описанной выше реакции. Хотя уравнение представляет основную реакцию, происходят и другие реакции. Газы, образующиеся при взрыве, при измерении в стандартных условиях занимают объем, примерно в двести восемьдесят раз превышающий объем исходного порошка. Сульфид калия (K_2S) является твердым веществом, и во многом благодаря ему порох выделяет дым и сажу при взрыве. Бездымный порох состоит из органических веществ, которые при взрыве выделяют только бесцветные газы и, следовательно, не выделяют дыма. Нитрат натрия дешевле нитрата калия, но он не приспособлен для производства лучших сортов порошка, поскольку он несколько растекается и не так легко отдает кислород, как нитрат калия. Однако он используется в более дешевых сортах порошка, например, для струйной обработки.

Цианистый калий (KCN). Когда животный материал, содержащий азот, нагревают с железом и карбонатом калия, происходят сложные изменения, которые приводят к образованию вещества, обычно называемого желтым пруссиатом калия, которое имеет формулу $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$. При нагревании этого вещества с калием образуется цианистый калий:



Поскольку натрий намного дешевле калия, его часто используют вместо него:



Полученная таким образом смесь цианидов служит для большинства целей получения чистой соли. Она очень широко используется в нескольких металлургических процессах, особенно при извлечении золота. Цианистый калий представляет собой твердое вещество белого цвета, характеризующееся своими ядовитыми свойствами, и его следует использовать с особой осторожностью.

Карбонат калия (*поташ*) (K_2CO_3). Это соединение содержится в древесной золе в небольших количествах. Его нельзя получить по процессу Сольве, поскольку кислый карбонат хорошо растворим в воде, но его получают по процессу Ле Блан. Его основное применение - в производстве других солей калия.

Другие соли калия. Среди других часто встречающихся солей калия - сульфат (K_2SO_4), the acid carbonate ($KHCO_3$), the acid sulphate ($KHSO_4$), and the acid sulphite ($KHSO_3$). Все это твердые вещества белого цвета.

ЛИТИЙ, РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ

Из трех оставшихся элементов семейства — лития, рубидия и цезия — литий на сегодняшний день является наиболее распространенным, а два других - очень редкими. Хлорид и карбонат лития нередко встречаются в природных минеральных водах, и поскольку предполагается, что эти вещества повышают лечебную ценность воды, их очень часто добавляют в искусственные минеральные воды в небольших количествах.

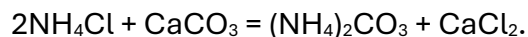
СОЕДИНЕНИЯ АММОНИЯ

Общая информация. Как объяснялось в предыдущей главе, при переходе аммиака в воду два соединения соединяются, образуя основание NH_4OH , известное как гидроксид аммония. Когда это основание нейтрализуется кислотами, образуются соответствующие соли, известные как соли аммония. Поскольку аммонийная группа является одновалентной, соли аммония по формулам напоминают соли щелочных металлов; они также очень похожи на соли последних по своим химическим свойствам и могут быть удобно описаны в связи с ними. Среди солей аммония наиболее известны хлорид, сульфат, карбонат и сульфид.

Хлорид аммония (*нашатырный спирт*) (NH_4Cl). Это вещество получают путем нейтрализации гидроксида аммония соляной кислотой. Это бесцветное вещество, кристаллизующееся в виде тонких иголок, и, как большинство солей аммония, хорошо растворимо в воде. При помещении в пробирку и сильном нагревании он разлагается на соляную кислоту и аммиак. Когда эти газы достигают более холодной части трубы, они сразу же рекомбинируют, и образующийся хлорид аммония осаждается по бокам трубы. Таким образом, соль может быть отделена от нелетучих примесей. Хлорид аммония иногда используется при получении аммиака; он также используется при изготовлении сухих аккумуляторов и в лаборатории в качестве химического реагента.

Сульфат аммония ($(NH_4)_2SO_4$). Эта соль очень похожа на хлорид и, будучи более дешевой, используется вместо него, когда это возможно. Он используется в больших количествах в качестве удобрения, поскольку азот, который он содержит, является очень ценным источником питания для растений.

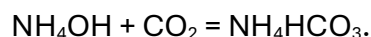
Карбонат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$. Эта соль, а также кислотный карбонат $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ используются в качестве химического реагента. Это бесцветные твердые вещества, свободно растворимые в воде. Обычный карбонат получают путем нагревания хлористого аммония с порошкообразным известняком (карбонатом кальция), при этом карбонат аммония получают в виде сублимата в виде компактных твердых масс:



Соль всегда пахнет аммиаком, поскольку она медленно разлагается, как показано в уравнении

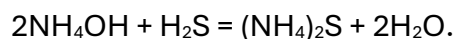


Кислый карбонат, или бикарбонат, получают насыщением раствора гидроксида аммония двуокисью углерода:

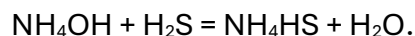


Это хорошо кристаллизованное стабильное вещество.

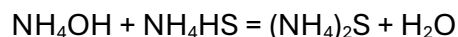
Сульфид аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S})$. Сульфид аммония получают действием сероводородной кислоты на гидроксид аммония:



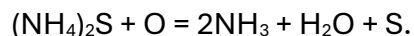
Если действие продолжается до тех пор, пока сероводородная кислота не перестанет всасываться, продукт представляет собой сульфид кислоты, иногда называемый гидросульфидом:



При соединении равных количеств гидроксида аммония и сульфида кислоты аммония образуется обычный сульфид:



Он был получен в твердом состоянии, но с большим трудом. При использовании в лаборатории он всегда находится в виде раствора. Он широко используется в процессе химического анализа, поскольку является растворимым сульфидом и его легко получить. Под воздействием воздуха сульфид аммония медленно разлагается, превращаясь в аммиак, воду и серу:



Так же быстро, как сера высвобождается она сочетается с неизменной сульфидов в форме различных сульфидов аммония, в котором есть от двух до пяти атомов серы в молекуле, таким образом: (отель NH_4) $_2\text{X}_2$, (отель NH_4) $_2\text{X}_3$, (гостиница NH_4) $_2\text{S}$ и $_5$. Эти сульфиды, в свою очередь, разлагаются под дальнейшим действием кислорода, так что конечными продуктами реакции являются те, которые приведены в уравнении. Раствор этих соединений имеет желтый цвет и иногда называется *желтым сульфидом аммония*.

СПЕКТРОСКОП РЕАКЦИЙ ПЛАМЕНИ

Когда соединения натрия или калия помещаются в несветящееся пламя горелки Бунзена, пламя окрашивается. Соединения натрия окрашивают его в интенсивно желтый цвет, в то время как соединения калия - в бледно-фиолетовый. Когда присутствует только один из этих элементов, его легко идентифицировать с помощью этого простого теста, но когда присутствуют оба элемента, интенсивный цвет натриевого пламени полностью скрывает бледный оттенок, характерный для соединений калия.

Однако обнаружить калиевое пламя в таких случаях можно следующим образом. Когда свету позволяют проходить через очень маленькое отверстие или щель в каком-либо экране, таком как кусок металла, на треугольной стеклянной призме, свет отклоняется или преломляется от своего курса вместо того, чтобы проходить прямо через стекло. Таким образом, он выходит из призмы под некоторым углом к линии, под которой он вошел. Желтый свет изгибается больше, чем красный, а фиолетовый - больше, чем желтый. Когда свет, состоящий из желтого цвета натрия и фиолетового цвета калия, проникает через щель в такой призме, желтый и фиолетовый огни выходят под несколько разными углами, и поэтому при взгляде в призму в нужном направлении видны две цветные линии света — желтая и фиолетовая. Прибор, используемый для разделения лучей света таким образом, называется *спектроскопом* (рис. 79). Испытуемый материал помещают на платиновую проволоку и выдерживают в бесцветном пламени Бунзена. Результирующий свет проходит через щель в конце трубки *B*, а затем через *B* к призме. Результирующие линии света видны, если смотреть в трубу *A*, которая содержит увеличительную линзу. Большинство элементов дают более одного изображения щели, каждое из которых имеет разный цвет, и серия цветных линий, обусловленная элементом, называется его спектром.

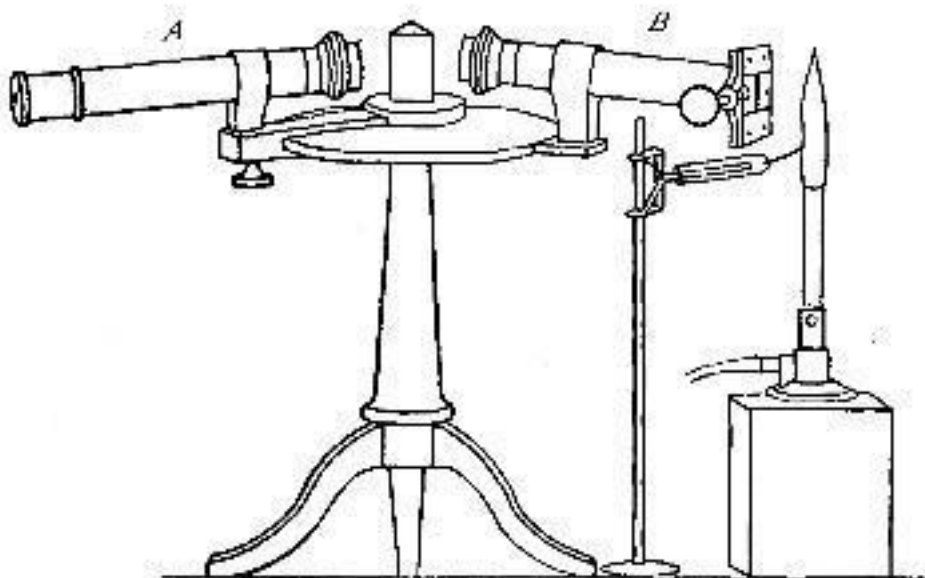


Рис. 79

Спектры известных элементов были тщательно изучены, и любой элемент, который придает пламени характерный цвет или имеет собственный спектр, может быть идентифицирован даже при наличии других элементов. При спектроскопическом исследовании определенных минералов путем наблюдения линий был обнаружен ряд элементов, которые не принадлежали ни одному известному элементу. Затем исследование вещества выявило новый элемент. Рубидий и цезий были открыты таким образом, рубидий имел ярко-красные линии, а цезий - очень интенсивную синюю линию. Литий окрашивает пламя в темно-красный цвет и имеет ярко-красную линию в спектре.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Что такое щелочь? Может ли металл сам по себе быть щелочью?
2. Напишите уравнения, показывающие, как могут быть произведены следующие изменения, с указанием общего принципа, связанного с каждым изменением: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaCl}$, $\text{NaCl} \rightarrow \text{NaBr}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaNO}_3$, $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3$.
3. Какие карбонаты являются растворимыми?
4. Укажите условия, при которых реакция, представленная следующим уравнением, может протекать в любом направлении:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NaHCO}_3.$$
5. Учтите тот факт, что растворы карбоната натрия и карбоната калия являются щелочными.
6. Какой неметаллический элемент получают из залежей чили-селитры?

7. Предположим, что концентрированная соляная кислота (ден. = 1,2) стоит шесть центов за фунт, какова стоимость кислоты, образующейся при получении 1 тонны карбоната натрия способом Ле Блан?

8. Какой вес кристаллов карбоната натрия составит 1 кг. безводной соли?

9. Напишите уравнения для получения гидроксида калия тремя различными методами.

10. Что произойдет, если немного гидроксида калия оставить на воздухе?

11. Напишите уравнения реакций между гидроксидом натрия и бромом; между гидроксидом калия и йодом.

12. Напишите уравнения для получения сульфата калия; карбоната кислоты калия.



ROBERT WILHELM

BUNSEN (Немец) (1811-1899)

Изобрел множество лекционных и лабораторных приборов (горелку Бунзена); изобрел спектроскоп и с его помощью открыл рубидий и цезий; значительно усовершенствовал методы электролиза, изобрел новую батарею; провел множество исследований металлических и органических веществ

13. Какой вес карналлита потребуется для получения 1 тонны карбоната калия?

14. Напишите уравнения, показывающие, как хлорид аммония, сульфат аммония, карбонат аммония и нитрат аммония могут быть получены из гидроксида аммония.

15. Напишите уравнение, представляющее реакцию, связанную с получением аммиака из хлорида аммония.

16. Какие уже изученные вещества получают из следующих соединений? хлорид аммония; нитрат аммония; нитрит аммония; нитрат натрия; хлорид натрия.

17. Как вы могли бы доказать, что вода в кристаллах обычной соли не является кристаллизационной водой?

18. Как вы могли бы отличить хлорид калия от йодида калия? хлорид натрия от хлорида аммония? нитрат натрия от нитрата калия?

ГЛАВА XXIV

СЕМЕЙСТВО ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

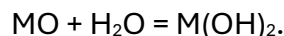
ОБОЗНАЧЕНИЕ		АТОМНЫЙ ВЕС	ПЛОТНОСТЬ	МИЛЛИГРАММОВ РАСТВОРИМЫЙ В 1 л ВОДЫ При 18°		КАРБОНАТ РАЗЛАГАЕТСЯ
				СУЛЬФАТ	ГИДРОКСИД	
Кальций	Ca	40,1	1,54	2070,00	1670.	При тусклом красном нагревании
Стронций	Sr	87,6	2,50	170.00	7460.	При сильном нагревании
барий	Ba	137,4	3,75	2,29	36300.	Почти нет

Семейство. Семейство щелочноземельных элементов состоит из очень распространенного элемента кальция и гораздо более редких элементов стронция и бария. Они называются щелочноземельными металлами, потому что их свойства находятся между свойствами щелочных металлов и землеройных металлов. Землеройные металлы будут рассмотрены в следующей главе. Это семейство также часто называют кальциевым семейством.

1. *Возникновение.* Эти элементы не встречаются в природе в свободном виде. Их наиболее распространенными соединениями являются карбонаты и сульфаты; кальций также встречается в больших количествах в виде фосфата и силиката.

2. *Приготовление.* Металлы были впервые получены Дэви в 1808 году методом электролиза. Этот метод снова вошел в обиход в последние годы. Стронций и барий пока получены лишь в небольших количествах и в нечистом состоянии, и поэтому многие из их физических свойств, такие как их плотность и температура плавления, известны недостаточно точно.

3. *Свойства.* Эти три металла очень похожи друг на друга. Они серебристо-белого цвета и примерно такие же твердые, как свинец. Их плотность увеличивается с увеличением атомного веса, как показано в таблице на противоположной странице. Подобно щелочным металлам, они обладают сильным сродством к кислороду и тускнеют на воздухе в результате окисления. Они разлагают воду при обычных температурах, образуя гидроксиды и выделяя водород. При воспламенении на воздухе они ярко горят, образуя оксиды общей формулы MO. Эти оксиды легко соединяются с водой в соответствии с уравнением



Каждый из элементов имеет характерный спектр, и присутствие металлов можно легко обнаружить с помощью спектроскопа.

4. *Соединения.* Эти элементы двухвалентны почти во всех своих соединениях, и эти соединения в растворе дают простые, двухвалентные, бесцветные ионы. Соответствующие соли трех элементов очень похожи друг на друга и демонстрируют регулярное изменение свойств при переходе от кальция к стронцию и от стронция к барию. Это проявляется в растворимости сульфата и гидроксида, а также в легкости разложения карбонатов, как указано в таблице. В отличие от щелочных металлов, их обычные карбонаты и фосфаты нерастворимы в воде.

КАЛЬЦИЙ

Возникновение. Соединений кальция в природе очень много, так что общее количество кальция в земной коре очень велико. Известно очень много различных соединений, содержащих элемент, наиболее важными из которых являются следующие:

Кальцит (мрамор)	CaCO ₃ .
Фосфорит	Ca ₃ (PO ₄) ₂ .
Плавиновый шпат	CaF ₂ .
Волластонит	CaSiO ₃ .
Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O.
Ангидрит	CaSO ₄ .

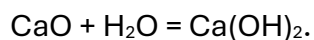
Приготовление. Теперь кальций получают электролизом расплавленного хлорида, при этом металл осаждается в твердом состоянии на катоде. Это серый металл, значительно тяжелее и тверже натрия. Он воздействует на воду, образуя гидроксид кальция и водород, но при этом не выделяется достаточно тепла, чтобы расплавить металл. Он обещает стать полезным веществом, хотя коммерческого применения ему пока не найдено.

Оксид кальция (*известь, негашеная*) (CaO). Известь получают путем сильного нагревания карбоната кальция (известняка) в больших печах, называемых обжиговыми каминами:

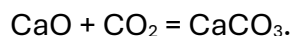


В чистом виде известь представляет собой белое аморфное вещество. При интенсивном нагревании, например, в водородно-кислородном пламени, она дает яркий свет, называемый

светом извести. Хотя это очень тугоплавкое вещество, все же в электрической печи его можно расплавить и даже вскипятить. Вода воздействует на известь с выделением большого количества тепла, отсюда и название негашеной извести, или живой извести, — процесс называется гашением. Уравнение имеет вид



Известь легко впитывает влагу из воздуха и используется для осушения влажных газов, особенно аммиака, который невозможно высушить обычными осушителями. Он также поглощает углекислый газ, образуя карбонат



Таким образом, известь, находящаяся на воздухе, постепенно превращается в гидроксид и карбонат и больше не гасится водой. Затем говорят, что он гашен на воздухе.

Печи для обжига извести. Более старая печь, которая до сих пор широко используется, состоит из большого цилиндрического штабеля, в который неплотно уложен известняк. В основании штабеля разводится огонь, и по завершении горения ему дают погаснуть, а известь удаляют из печи. Новые печи сконструированы так, как показано на рис. 80. Вокруг нижней части печи построено несколько жаровен, одна из которых показана на *В*. Огонь разводится на колосниковой решетке *Г*, и горячие продукты сгорания вытягиваются вверх через дымовую трубу, разлагая известняк. Печь загружается при °С, и иногда вместе с известняком добавляют топливо, чтобы вызвать горение всего содержимого печи. Обожженная известь выгребается через отверстия в нижней части штабеля, одно из которых показано на *Д*. Преимущество такого типа печей перед более старыми заключается в том, что процесс является непрерывным: известняк загружается сверху так же быстро, как известь удаляется снизу.

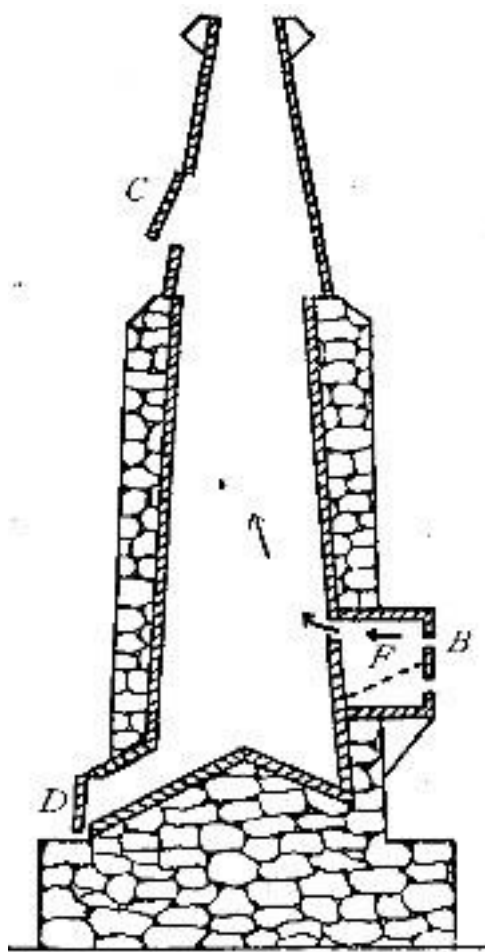
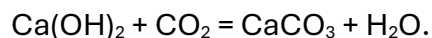


Рис. 80

Гидроксид кальция (гашеная известь) ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Чистый гидроксид кальция представляет собой легкий белый порошок. Он плохо растворим в воде, образуя раствор, называемый *известковая вода*, который часто используется в медицине в качестве слабой щелочи. Химически гидроксид кальция является умеренно сильным основанием, хотя и не таким сильным, как гидроксид натрия. Из-за своей дешевизны он широко используется в промышленности всякий раз, когда требуется щелочь. Уже упоминался ряд его применений. Он используется для приготовления аммиака, отбеливающего порошка и гидроксида калия. Он также используется для удаления углекислого газа и соединений серы из угольного газа, для удаления шерсти со шкур на кожевенных заводах (это напоминает о едких или коррозионных свойствах гидроксида натрия) и для приготовления строительных растворов.

Строительный раствор представляет собой смесь гидроксида кальция и песка. Когда раствор подвергается воздействию воздуха или наносится на пористые материалы, из него частично удаляется влага за счет впитывания в пористые материалы и частично за счет испарения, и раствор становится твердым или *схватывается*. В то же время углекислый газ медленно поглощается из воздуха, образуя твердый карбонат кальция:



Благодаря этому совместному действию раствор становится очень твердым и прочно прилипает к поверхности, на которую его наносят. Песок придает твердости раствору и делает его пористым, так что превращение в карбонат может происходить по всей массе. Он также предотвращает чрезмерную усадку.

Цемент. Когда известняк, к которому в определенных пропорциях добавлены глина и песок, обжигают до его частичного расплавления (некоторое количество природного мергеля уже имеет примерно нужный состав) и полученный таким образом клинкер измельчают в порошок, продукт называется цементом. При увлажнении этот материал превращается в твердую массу, похожую на камень, которая сохраняет свою твердость даже при постоянном воздействии воды. Его можно использовать для подводных работ, таких как опоры мостов, где раствор быстро размягчается. Производится несколько разновидностей цемента, наиболее известным из которых является портландцемент.

Растущее значение цемента. Цемент быстро находит применение для самых разных целей. Его часто используют вместо строительного раствора при строительстве кирпичных зданий. Смешанный с щебнем и песком, он образует бетон, который используется при фундаментных работах. Он также используется при изготовлении искусственного камня, терракотовой отделки зданий, дорожек и полов из искусственного камня и тому подобного. Он все чаще используется для изготовления многих изделий, которые раньше были сделаны из дерева или камня, а целые стены зданий иногда делаются из цементных блоков или бетона.

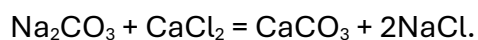
Карбонат кальция (CaCO_3). Это вещество содержится в огромном количестве природных форм, которым были даны различные названия. Они могут быть классифицированы по трем разделам:

1. *Аморфный карбонат.* Сюда входят те формы, которые не являются заметно кристаллическими. Известняк является наиболее известным из них и представляет собой сероватую породу, обычно встречающуюся в твердых слоистых массивах. Иногда из этого материала состоят целые горные хребты. Он всегда нечистый, обычно содержит карбонат магния, глину, диоксид кремния, соединения железа и алюминия и часто ископаемые остатки. Мергель представляет собой смесь известняка и глины. Жемчуг, мел, кораллы и раковины в основном состоят из карбоната кальция.

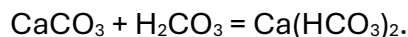
2. *Гексагональный карбонат.* Карбонат кальция кристаллизуется в виде ромбовидных кристаллов, которые относятся к гексагональной системе. Когда это вещество очень чистое и прозрачное, его называют исландским шпатом. Кальцит похожей формы, но несколько непрозрачный или помутневший. Мексиканский оникс - крупная разновидность, окрашенная в прожилки или полосы из-за примесей. Чистый мрамор состоит из мельчайших кристаллов кальцита. Сталактиты и сталагмиты представляют собой формы, похожие на сосульки, которые иногда встречаются в пещерах.

3. *Ромбический карбонат.* Карбонат кальция иногда кристаллизуется в виде игольчатых кристаллов, относящихся к ромбической системе. Это нестабильная форма, которая имеет тенденцию переходить в другую разновидность. Арагонит - наиболее известный пример этой формы.

Получение карбоната кальция и его применение. В лабораторных условиях чистый карбонат кальция можно получить путем обработки растворимой соли кальция растворимым карбонатом:



Приготовленный таким образом, он представляет собой мягкий белый порошок, часто называемый осажденным мелом, и широко используется в качестве полирующего порошка. Он нерастворим в воде, но растворяется в воде, насыщенной углекислым газом, вследствие образования кислого карбоната кальция, который слабо растворим:



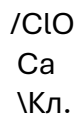
Природные разновидности карбоната кальция находят множество применений, например, при получении извести и двуокиси углерода; на металлургических предприятиях, особенно в доменных печах; в производстве соды, стекла и цветных карандашей (которые, помимо мела, обычно содержат глину и сульфат кальция); для строительного камня и дорожного балласта.

Хлорид кальция (CaCl_2). Эта соль в значительном количестве содержится в морской воде. Ее получают как побочный продукт во многих технических процессах, например, в процессе производства соды Solvay. При кристаллизации из своих насыщенных растворов образует бесцветные иголки состава $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При выпаривании раствора досуха и нагревании до умеренной температуры хлорид кальция получается безводным в виде белой пористой массы. В таком состоянии он поглощает воду с большой энергией и является ценным осушителем.

Отбеливающий порошок (CaOCl_2). Когда хлор воздействует на раствор гидроксида кальция, реакция аналогична той, которая происходит между хлором и гидроксидом калия:



Однако, если хлор нанести на гидроксид кальция в виде сухого порошка, он абсорбируется и образуется вещество, которое, по-видимому, имеет состав, представленный в формуле CaOCl_2 . Это вещество называется отбеливающим порошком, или гипохлоритом извести. Вероятно, это кальциевая соль как соляной, так и хлорноватистой кислот, так что ее структура представлена формулой

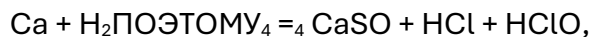


В растворе это вещество действует точно так же, как смесь хлорида кальция (CaCl_2) и гипохлорита кальция ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$), поскольку оно диссоциирует с образованием ионов Ca^{++} , Cl^- и ClO^- .

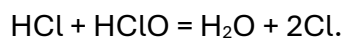
Отбеливающий порошок подвергается ряду реакций, которые делают его важным веществом.

1. При обработке кислотой выделяется хлор:

/ClO

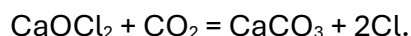


\Cl



Эта реакция может быть использована при получении хлора, или образующийся хлор может быть использован в качестве отбеливающего средства.

2. Медленно разлагается углекислым газом воздуха с образованием карбоната кальция и хлора:



Благодаря этому медленному действию вещество является хорошим дезинфицирующим средством.

3. При кипячении его раствора вещество распадается на хлорид кальция и хлорат:



Эта реакция используется при получении хлората калия.

Фторид кальция (*плавиковый шпат*) (CaF_2). Плавиковый шпат уже упоминался как основное природное соединение фтора. Он встречается в больших количествах в ряде местностей и часто кристаллизуется в виде идеальных кубиков светло-зеленого или аметистового цвета. Его можно легко расплавить в печи, и иногда он используется в расплавленном состоянии на металлургических предприятиях для защиты металла от действия воздуха во время его восстановления. Он используется в качестве основного источника соединений фтора, особенно плавиковой кислоты.

Сульфат кальция (*гипс*) ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Это вещество в изобилии встречается в виде кристаллов очень совершенной формы или в массивных отложениях. Оно часто встречается в виде раствора в природных водах и в морской воде. Следовательно, соли, отложившиеся из морской воды, вероятно, содержат это вещество (см. Соли Штассфурта).

Он очень плохо растворим в воде и выпадает в виде мелкого белого осадка, когда любое значительное количество соли кальция и растворимого сульфата (или серной кислоты) соединяются в растворе. Его основное применение - в производстве парижской штукатурки и полых плиток для огнеупорных стен. Такой материал называется *гипситом*. Он также используется в качестве удобрения.

Сульфат кальция, как и карбонат, встречается в природе во многих формах. Гипс - это название, данное всем распространенным разновидностям. Зернистые или массивные образцы называются алебастром, в то время как все те, которые хорошо кристаллизовались, называются селенитом. Сатиновый шпат - еще одна разновидность, которую часто можно увидеть в коллекциях минералов.

Парижская штукатурка. Когда гипс нагревают примерно до 115°, он теряет часть своей кристаллизационной воды в соответствии с уравнением



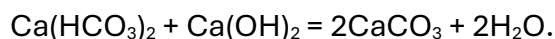
Продукт представляет собой мелкодисперсный белый порошок, называемый *парижской штукатуркой*. При увлажнении он снова впитывает эту воду и при этом сначала образует пластичную массу, которая вскоре становится очень твердой и затвердевает и восстанавливает свою кристаллическую структуру. Эти свойства делают его очень ценным материалом для формования отливок и лепнины, для приклеивания стекла к металлам и для других подобных целей. При перегреве, при котором выделяется вся вода, процесс поглощения воды происходит настолько медленно, что материал приходит в негодность. Считается, что такой материал полностью сгорел. Парижская штукатурка очень широко используется в качестве финишного покрытия для оштукатуренных стен.

Жесткая вода. Воды, содержащие соединения кальция и магния в растворе, называются жесткими, потому что они жесткие на ощупь. Жесткость воды может быть двух видов: (1) временная жесткость и (2) постоянная жесткость.

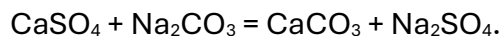
1. *Временная жесткость.* Мы видели, что когда вода, насыщенная углекислым газом, вступает в контакт с известняком, определенное количество последнего растворяется вследствие образования растворимого кислотного карбоната кальция. Считается, что жесткость такой воды временная, поскольку ее можно удалить кипячением. При нагревании кислотный карбонат превращается в нерастворимый обычный карбонат, который затем выпадает в осадок, делая воду мягкой:



Такие воды также могут быть смягчены добавлением достаточного количества извести или гидроксида кальция для преобразования кислого карбоната кальция в обычный карбонат. Уравнение, представляющее реакцию, имеет вид



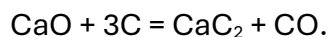
2. *Постоянная жесткость.* Жесткость воды также может быть обусловлена присутствием сульфатов или хлоридов кальция и магния. Кипячение воды не влияет на эти соли; поэтому говорят, что такая вода обладает постоянной жесткостью. Однако они могут быть размягчены добавлением карбоната натрия, который осаждает кальций и магний в виде нерастворимых карбонатов:



Этот процесс иногда называют "вскрытием" воды.

Коммерческие методы умягчения воды. Обычная городская вода содержит не только кислые карбонаты кальция и магния, но также сульфаты и хлориды этих металлов, а также другие соли в меньших количествах. В промышленных масштабах такие воды смягчаются добавлением соответствующих количеств гидроксида кальция и карбоната натрия. Сначала добавляется гидроксид кальция для осаждения всех кислых карбонатов. Через короткое время добавляют карбонат натрия для осаждения других растворимых солей кальция и магния вместе с любым избытком гидроксида кальция, который мог быть добавлен. Необходимое количество гидроксида кальция и карбоната натрия рассчитывается на основе химического анализа воды. Следует отметить, что умягченная таким образом вода будет содержать сульфат и хлорид натрия, но присутствие этих солей не вызывает возражений.

Карбид кальция (CaC_2). Это вещество получают путем нагревания хорошо высушенных кокса и извести в электрической печи. Уравнение имеет вид



Чистый карбид представляет собой бесцветное, прозрачное, кристаллическое вещество. При контакте с водой он разлагается с выделением чистого газообразного ацетилена, обладающего приятным эфирным запахом. Коммерческий продукт представляет собой тускло-серое пористое вещество, содержащее много примесей. Ацетилен, полученный из этого вещества, имеет очень характерный запах из-за примесей, главной из которых является фосфин. Он используется в значительных количествах в качестве источника газообразного ацетилена для освещения.

Техническая подготовка. На рис. 81 представлен современный тип твердосплавной печи. Основание печи снабжено большим блоком углерода *A*, который служит одним из электродов. Другие электроды *B*, числом несколько, расположены горизонтально на некотором расстоянии над этим электродом. Смесь угля и извести подается в печь через верхнюю ловушку *C*, а в нижней части печи эта смесь интенсивно нагревается, образуя жидкий карбид. Он отводится через отверстие *D*.

Монооксид углерода, образующийся в результате реакции, выходит по трубам *E* и направляется обратно в печь. По трубам *F* подается воздух, так что монооксид углерода сгорает при повторном поступлении в печь и способствует нагреву шихты. Образующийся таким образом диоксид углерода вместе с азотом, поступающим в виде воздуха, улетучиваются при *G*. Используется переменный ток.

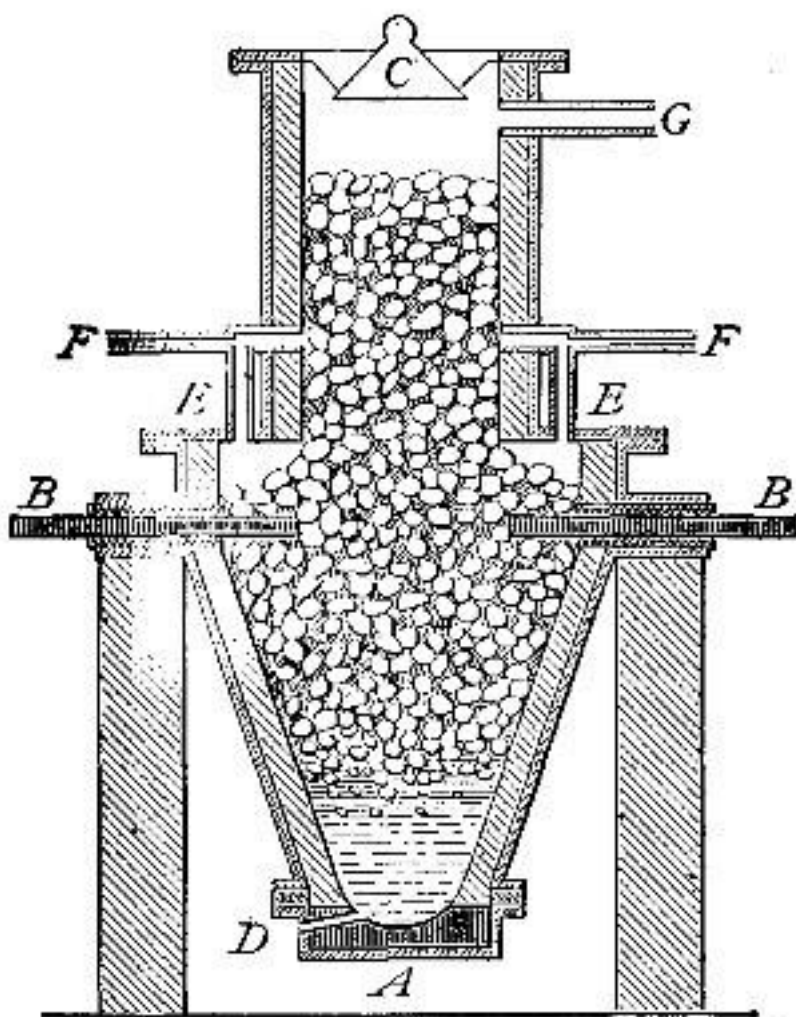


Рис. 81

Фосфат кальция ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Это важное вещество в изобилии встречается в природе в качестве составной части апатита ($3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$), фосфатных пород и в качестве основного минерального компонента костей. Таким образом, костная зола представляет собой почти чистый фосфат кальция. Это белый порошок, нерастворимый в воде, хотя он легко растворяется в кислотах, разлагаясь ими и превращаясь в растворимые кислые фосфаты, как объяснено в связи с кислотами фосфора.

СТРОНЦИЙ

Возникновение. Стронций встречается в природе редко, обычно в виде стронцианита (SrCO_3) и целестита (SrSO_4). Оба минерала образуют красивые бесцветные кристаллы, хотя целестит иногда окрашен в бледно-голубой цвет. Лишь немногие соединения стронция имеют какое-либо коммерческое применение.

Гидроксид стронция ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Способ получения гидроксида стронция аналогичен способу получения гидроксида кальция. Вещество обладает свойством образовывать с сахаром нерастворимое соединение, которое можно легко снова разделить на составляющие. Поэтому его иногда используют на сахарных заводах для извлечения сахара из нечистых маточных растворов, в которых сахар не кристаллизуется.

Нитрат стронция ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Эту соль получают путем обработки самородного карбоната азотной кислотой. При воспламенении горючими материалами он придает пламени ярко-малиновый цвет, и из-за этого свойства его используют при изготовлении красных фонарей.

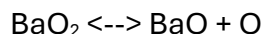
БАРИЙ

Бария несколько больше, чем стронция, и он встречается в природе в основном в виде барита или тяжелого шпата (BaSO_4) и витерита (BaCO_3). Как и стронций, он очень похож на кальций как по свойствам металла, так и по соединениям, которые он образует.

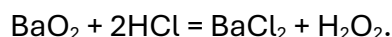
Оксиды бария. Оксид бария (BaO) можно получить сильным нагреванием нитрата:



Нагретый до слабого красного жара на воздухе, оксид соединяется с кислородом, образуя перекись (BaO_2). При повышении температуры еще выше или снижении давления выделяется кислород и снова образуется оксид. Реакция



является обратимым и использовался как средство отделения кислорода из воздуха. Обработанный кислотами пероксид бария дает пероксид водорода:



Хлорид бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Хлорид бария представляет собой белое хорошо закристаллизовавшееся вещество, которое легко получают из самородного карбоната. Он широко используется в лаборатории в качестве реагента для обнаружения присутствия серной кислоты или растворимых сульфатов.

Сульфат бария (*бариты*) (BaSO_4). Сульфат бария встречается в природе в виде тяжелых белых кристаллов. Он выпадает в осадок в виде кристаллического порошка при добавлении соли бария к раствору сульфата или серной кислоты:



Этот осадок, а также тонко измельченные самородные сульфаты и карбонаты используются в качестве пигмента в красках. Из-за своей низкой стоимости его иногда используют в качестве примеси свинцовых белил, которые также являются тяжелым белым веществом.

Соединения бария окрашивают пламя в зеленый цвет, а нитрат ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) используется при изготовлении зеленых ламп. Растворимые соединения бария ядовиты.

РАДИЙ

Исторический. В 1896 году французский ученый Беккерель заметил, что минеральная смоляная обманка обладает некоторыми замечательными свойствами. Он воздействует на

фотопластинки даже в полной темноте и разряжает электроскоп из листового золота, когда его подносят близко к нему. В 1898 году мадам Кюри тщательно изучила смоляную обманку, чтобы выяснить, принадлежат ли эти свойства ей самой или какому-то неизвестному веществу, содержащемуся в ней. Ей удалось извлечь из него очень небольшое количество вещества, содержащего новый элемент, который она назвала радием.

В 1910 году мадам Кюри удалось получить сам радий путем электролиза хлорида радия. Это серебристо-белый металл, плавящийся при температуре около 700 °С. Он чернеет на воздухе, образуя нитрид, и разлагает воду. Его атомный вес составляет около 226,5.

Свойства. Соединения радия воздействуют на фотопластинку или электроскоп даже через слои бумаги или листы металла. Они также вызывают химические изменения в веществах, расположенных рядом с ними. Исследование этих странных свойств позволило предположить, что атомы радия нестабильны и подвергаются разложению. В результате этого разложения очень мелкие тела, которым было дано название корпускул, вылетают из атома радия с чрезвычайно большой скоростью. Именно этим частицам обязаны странные свойства радия. Представляется вероятным, что газообразный гелий каким-то образом образуется при разложении радия.

Было обнаружено, что два или три других элемента, в частности уран и торий, обладают многими свойствами радия в меньшей степени.

Радий и атомная теория. Если эти взгляды в отношении радия окажутся хорошо обоснованными, необходимо будет в некоторых отношениях изменить концепцию атома, разработанную в предыдущей главе. Атом следовало бы рассматривать как составную единицу, состоящую из нескольких частей. В некоторых случаях, как в случае с радием и ураном, может показаться, что эта единица нестабильна и подвергается трансформации в более стабильные комбинации. Эта модификация никоим существенным образом не противоречила бы атомной теории, предложенной Дальтоном.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Какие свойства имеют щелочноземельные металлы, общие со щелочными металлами? В чем они отличаются?
2. Напишите уравнение реакции между карбидом кальция и водой.
3. Для чего используется хлорат кальция?
4. Может ли известняк полностью разложиться при нагревании в закрытом сосуде?
5. Пещеры часто встречаются в известняке. Причина их образования.
6. Каково значение термина плавленый шпат? (Обратитесь к словарю.)
7. Можно ли использовать хлорид кальция вместо хлорида бария при тестировании на сульфаты?
8. Какой вес воды необходим для гашения извести, полученной из 1 тонны чистого карбоната кальция?

9. Какой вес гипса необходим для приготовления 1 тонны парижской штукатурки?
10. Напишите уравнения, представляющие реакции, участвующие в получении гидроксида стронция и нитрата стронция из стронцианита.
11. Напишите уравнения, представляющие реакции, участвующие в получении хлорида бария из тяжелого шпата.
12. Можно ли использовать гидроксид бария вместо гидроксида кальция при тестировании на содержание углекислого газа?
-

ГЛАВА XXV

СЕМЕЙСТВО МАГНИЯ

	ОБОЗНАЧЕНИЕ	АТОМНЫЙ ВЕС	ПЛОТНОСТЬ	ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ	ТЕМПЕРАТУРА	КИПЕНИЯ
	Е	Й	Ь	А	А	Я
ОКСИД А	магния	Mg	24,36	1,75	750°	920°
MgO	цинка	Zn	65,4	7,00	420°	950°
ZnO	кадмия	Cd	112,4	8,67	320°	778°CdO.

Семейство. В семейство магния входят четыре элемента: магний, цинк, кадмий и ртуть. Между первыми тремя из этих металлов существует близкое семейное сходство, подобное тому, которое было прослежено между членами двух предыдущих семейств. Ртуть в некоторых отношениях больше похожа на медь и будет изучаться в связи с этим металлом.

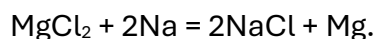
1. *Свойства.* При нагревании до высокой температуры на воздухе каждый из этих металлов соединяется с кислородом с образованием оксида общей формулы MO, в которой М представляет металл. Магний медленно разлагает кипящую воду, в то время как цинк и кадмий оказывают на нее незначительное действие.

2. *Соединения.* Члены этой группы являются двухвалентными почти по всем своим соединениям, так что формулы их солей напоминают формулы щелочноземельных металлов. Подобно щелочноземельным металлам, их карбонаты и фосфаты нерастворимы в воде. Однако их сульфаты легко растворимы. В отличие как от щелочных, так и от щелочноземельных металлов, их гидроксиды почти нерастворимы в воде. Большинство их соединений диссоциируют таким образом, что образуется простой, бесцветный металлический ион.

МАГНИЙ

Возникновение. Магний - очень распространенный элемент в природе, по этому показателю он немного уступает кальцию. Как и кальций, он входит в состав многих горных пород и также встречается в виде растворимых солей.

Приготовление. Металлический магний, как и большинство металлов, оксиды которых трудно восстановить углеродом, ранее получали нагреванием безводного хлорида с натрием:



Сейчас его получают электролизом, но вместо использования в качестве электролита расплавленного безводного хлорида, который трудно получить, используется природный минерал карналлит. Это расплавляется в железном котле, который также служит катодом при электролизе. Анодом служит стержень из углерода, погруженный в расплавленную соль. Устройство очень похоже на то, которое используется при приготовлении натрия.

Свойства. Магний - довольно прочный серебристо-белый металл небольшой плотности. Воздух воздействует на него не быстро, но на его поверхности образуется тонкая пленка оксида, которая затемняет его яркий блеск. Обычные кислоты растворяют его с образованием соответствующих солей. Он легко воспламеняется, а при горении выделяет много тепла и дает яркий белый свет. Этот свет очень богат лучами, которые воздействуют на фотопластинки, а металл в виде мелкого порошка широко используется в производстве ламп-вспышек и белого света в пиротехнических представлениях.

Оксид магния (магнезия) (MgO). Оксид магния, иногда называемый магнезией или *magnesia usta*, во многих отношениях напоминает известь. Его гораздо легче формовать, чем известь, и его можно получить тем же способом — путем воспламенения карбоната. Это белый порошок, очень мягкий и легкий, который не поддается нагреванию даже при очень высоких температурах. По этой причине его используют при изготовлении тиглей, для футеровки печей и для других целей, где требуется огнеупорное вещество. Он соединяется с водой с образованием гидроксида магния, но гораздо медленнее и с выделением гораздо меньшего количества тепла, чем в случае оксида кальция.

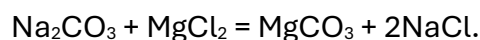
Гидроксид магния (Mg(OH)₂). Образованный таким образом гидроксид очень слабо растворим в воде, но растворяется в достаточном количестве, чтобы придать воде щелочную реакцию. Поэтому гидроксид магния является довольно сильным основанием. Это аморфное белое вещество. Ни магнезия, ни соли магния не оказывают заметного воздействия на организм; и по этой причине магнезия является очень подходящим противоядием при отравлении сильными кислотами, поскольку любой избыток, введенный в организм, не окажет вредного эффекта.

Магнийевый цемент. Паста из гидроксида магния и воды медленно поглощает углекислый газ из воздуха и становится очень твердой. Твердость продукта повышается за счет присутствия в пасте значительного количества хлорида магния. Гидроксид с хлоридом или без него используется при приготовлении цементов для некоторых целей.

Карбонат магния (MgCO₃). Карбонат магния - очень распространенный минерал. Встречается в ряде местностей в виде магнезита, который обычно аморфен, но иногда образует чистые кристаллы, напоминающие кальцит. Чаще встречается в сочетании с карбонатом кальция. Минерал доломит имеет состав CaCO₃ · MgCO₃. Известняк, содержащий меньшее количество карбоната магния, известен как доломитовый известняк. Доломит - одна из наиболее распространенных горных пород, образующих целые горные массивы. Он тверже известняка и менее подвержен воздействию кислот. Он ценен как строительный камень и как балласт для

дорожных полотен и фундаментов. Подобно карбонату кальция, карбонат магния нерастворим в воде, хотя легко растворяется кислотами.

Основной карбонат магния. Следует ожидать, что карбонат магния выпадет в осадок при соединении растворимой соли магния и растворимого карбоната:



Вместо этого выделяется некоторое количество углекислого газа, и оказывается, что продукт представляет собой основной карбонат. Наиболее распространенный основной карбонат магния имеет формулу $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, и его иногда называют *magnesia alba*. Это соединение образуется в результате частичного гидролиза обычного карбоната при первом выпадении в осадок:



Хлорид магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Хлорид магния содержится во многих природных водах и во многих соляных отложениях (см. Соли Штассфурта). Его получают как побочный продукт при производстве хлорида калия из карналлита. Поскольку для него нет особого применения, ежегодно большие количества идут в отходы. При нагревании для удаления кристаллизационной воды хлорид разлагается, как показано в уравнении



Из-за большого количества хлорида магния эта реакция в некоторой степени используется при получении как оксида магния, так и соляной кислоты.

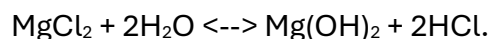
Накипь в котлах. Когда вода, содержащая определенные соли в растворе, выпаривается в паровых котлах, в котле откладывается твердый нерастворимый материал, называемый *накипью*. Образование этой накипи может быть вызвано несколькими различными причинами.

1. *К отложению сульфата кальция.* Эта соль, плохо растворимая в холодной воде, почти полностью нерастворима в перегретой воде. Следовательно, он выпадает в осадок при нагревании воды, содержащей его, в котле.

2. *Для разложения кислых карбонатов.* Как мы видели, карбонаты кальциевой и магниевой кислот разлагаются при нагревании, образуя нерастворимые обычные карбонаты:



3. *Для гидролиза солей магния.* Хлорид магния и в некоторой степени сульфат магния подвергаются гидролизу при перегревании в растворе, и гидроксид магния, будучи малорастворимым, выпадает в осадок:



Эта накипь плотно прилегает к котлу плотными слоями и, не являясь проводником тепла, приводит к большим потерям топлива. Ее очень трудно удалить из-за ее твердости и стойкости к реагентам. Толстая окалина иногда трескается, и вода, соприкасаясь с перегретым железом, вызывает взрыв. Более того, кислоты, высвобождающиеся при гидролизе солей магния, воздействуют на железные трубы и быстро вызывают их коррозию. В совокупности эти причины приводят к образованию накипи, которая вызывает большие проблемы в тех случаях, когда в паровых котлах используется жесткая вода. Поэтому воду, содержащую такие соли, следует смягчить перед использованием в котлах.

Сульфат магния (*английская соль*) ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Подобно хлориду, сульфат магния довольно часто встречается в источниках и в соляных отложениях. Очень большое месторождение почти чистой соли было обнаружено в Вайоминге. Свое название он получил из-за того, что в изобилии встречается в водах Эпсомских источников в Англии.

Сульфат магния находит широкое применение в промышленности. В небольшой степени он используется при получении сульфатов натрия и калия, в качестве покрытия для хлопчатобумажных тканей, в красильной промышленности, при дублении, а также в производстве красок и хозяйственного мыла. В какой-то степени он используется в медицине.

Силикаты магния. Известно много силикатов, содержащих магний, и некоторые из них являются важными веществами. Примерами таких веществ являются серпентин, асбест, тальк и пенковая пенка.

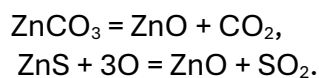
ЦИНК

Возникновение. Цинк никогда не встречается в природе в свободном виде. Его соединения были обнаружены во многих разных странах, но он не входит в состав обычных горных пород и минералов, и его встречаемость скорее локальна и приурочена к определенным месторождениям или очагам. Встречается в основном в следующих рудах:

Сфалерит (цинковая обманка)	ZnS .
Цинкит	ZnO .
Смитсонит	ZnCO_3 .
Виллемит	Zn_2SiO_4 .
Франклинит	$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Четвертая часть мирового производства цинка поступает в Соединенные Штаты, крупнейшим производителем которых является штат Миссури.

Металлургия. Руды, используемые при получении цинка, в основном сульфидные, оксидные и карбонатные. Сначала их обжаривают на воздухе, в результате чего они превращаются в оксид:

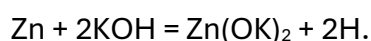


Затем оксид смешивают с угольной пылью и нагревают смесь в глиняных муфелях или ретортах, причем во многих случаях в качестве топлива используется природный газ. Таким образом оксид восстанавливается до металлического состояния, а цинк, являющийся летучим при достигнутой высокой температуре, перегоняется и собирается в подходящие приемники. Сначала цинк собирается в виде мелкого порошка, называемого цинковой пылью или цветками цинка, что напоминает образование в аналогичных условиях цветков серы. Позже, когда весь аппарат нагреется, цинк конденсируется в жидкость в приемнике, из которого он разливается по формам. Коммерческий цинк часто содержит ряд примесей, особенно углерод, мышьяк и железо.

Физические свойства. Чистый цинк - довольно тяжелый голубовато-белый металл с высоким блеском. Он плавится примерно при температуре 420°, а при нагревании намного выше этой температуры на воздухе загорается и горит очень ярким голубоватым пламенем. Он кипит при температуре около 950 ° и поэтому может быть очищен дистилляцией.

Многие физические свойства цинка в значительной степени зависят от температуры и предыдущей обработки металла. При отливке в слитки из жидкого состояния он становится при обычных температурах довольно твердым, хрупким и высококристаллическим. При температуре 150 ° он становится пластичным и может быть раскатан в тонкие листы; при более высоких температурах он снова становится очень хрупким. После раскатки в листы он сохраняет свою мягкость и пластичность при обычных температурах. При расплавлении и заливке в воду он образует тонкие хрупкие хлопья, и в таком состоянии называется гранулированным или замшелым цинком.

Химические свойства. Цинк поверхностно тускнеет под воздействием влажного воздуха, но за пределами этого он не подвергается воздействию. Он не разлагается даже в кипящей воде. Когда металл достаточно чистый, серная и соляная кислоты практически не оказывают на него никакого воздействия; однако, когда он содержит небольшие количества других металлов, таких как магний или мышьяк, или когда он просто находится в контакте с металлической платиной, происходит быстрое воздействие и выделяется водород. По этой причине, когда для получения водорода используется чистый цинк, в раствор часто добавляют несколько капель хлорида платины, чтобы усилить химическое действие. Азотная кислота легко растворяет металл с образованием нитрата цинка и различных продуктов восстановления азотной кислоты. Сильные щелочи воздействуют на цинк и выделяют водород:



Продукт этой реакции, цинкат калия, представляет собой соль гидроксида цинка, которая, таким образом, обладает кислотными свойствами, хотя обычно действует как основание.

Применение цинка. У металла много известных применений. Свернутый в листы, он используется в качестве облицовки сосудов, предназначенных для хранения воды. Образуя тонкую пленку на поверхности железа (оцинкованного), он защищает железо от ржавчины. Железо обычно оцинковывают, погружая его в ванну с расплавленным цинком, но также используются электрические методы. Цинковые пластины используются во многих видах электрических батарей. В лабораторных условиях цинк используется при получении водорода и в виде цинковой пыли в качестве восстановителя.

Одно из самых распространенных применений цинка - производство сплавов. Латунь, сплав цинка и меди, является наиболее важным из них; немецкое серебро, состоящее из меди, цинка и никеля, имеет множество применений; различные бронзы, металлы для монет и несущие металлы также содержат цинк. Его способность сплавляться с серебром находит применение при отделении серебра от свинца (см. Серебро).

Соединения цинка. В общем, соединения цинка похожи по формуле и внешнему виду на соединения магния, но по другим свойствам они часто заметно отличаются. Некоторые из них имеют коммерческую ценность.

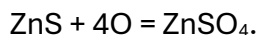
Оксид цинка (цинковые белила) (ZnO). Оксид цинка встречается в природе в нечистой форме, окрашиваясь в красный цвет соединениями марганца и железа. Его можно приготовить точно так же, как оксид магния, но чаще всего его получают путем обжига металла.

Оксид цинка представляет собой чистый белый порошок, который при нагревании становится желтым, а при охлаждении вновь приобретает свой белый цвет. Он широко используется в качестве белого пигмента в красках под названием цинковые белила и имеет преимущество перед свинцовыми белилами в том, что соединения серы не изменяют его цвет, в то время как свинец чернеет. Он также используется при производстве резиновых изделий.

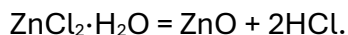
Промышленное получение оксида цинка. В промышленных масштабах его часто изготавливают из франклинита следующим образом. Франклинит смешивают с углем и нагревают до высокой температуры в печи, в результате чего цинк высвобождается и превращается в пар. Когда пар выходит из печи по трубопроводу, он встречается с потоком воздуха и воспламеняется в нем, образуя оксид цинка. Оксид проходит дальше и отфильтровывается из воздуха через холщовые мешки, которые пропускают воздух, но удерживают оксид. Таким образом, его получают путем обжига металла, хотя на самом деле металл в процессе не выделяется.

Растворимые соли. Растворимые соли цинка могут быть получены путем растворения металла или оксида в соответствующей кислоте. Все они в некоторой степени ядовиты. Наиболее известными являются сульфат и хлорид.

Сульфат цинка (белый купорос) (ZnSO₄·7H₂O). Эта соль легко кристаллизуется из крепких растворов в прозрачные бесцветные кристаллы. Ее получают промышленным способом путем тщательного обжаривания сульфида:



Хлорид цинка (ZnCl₂·H₂O). При медленном выпаривании раствора хлорида цинка кристаллизуется соль состава ZnCl₂·H₂O. Если воду полностью удалить нагреванием, а остаток дистиллировать, получается безводный хлорид, который можно отлить в виде палочек или разломать на куски. При этой дистилляции, как и при нагревании хлорида магния, часть хлорида разлагается:



Безводный хлорид обладает большим сродством к воде и используется в качестве обезвоживающего агента. Это также бактерицид, и древесину, которая подвергается воздействию условий, способствующих гниению, как, например, железнодорожные шпалы, часто замачивают в растворах этой соли.

Нерастворимые соединения. Нерастворимые соединения цинка могут быть получены путем осаждения. Наиболее важными являются сульфид, карбонат и гидроксид.

Сульфид цинка (ZnS). Это вещество встречается в виде минерала сфалерита и является одной из наиболее ценных цинковых руд. Очень крупные месторождения находятся на юго-западе штата Миссури. Природный минерал встречается в виде крупных кристаллов или масс, напоминающих смолу по цвету и блеску. При получении путем осаждения сульфид становится белым.

КАДМИЙ

Элемент. Этот элемент в небольших количествах содержится в некоторых цинковых рудах. В процессе металлургического производства цинка соединения кадмия претерпевают химические изменения, весьма сходные с химическими изменениями соединений цинка, и кадмий перегоняется вместе с цинком. Будучи более летучим, он поступает с первым содержанием цинка и готовится из первых порций дистиллята специальными методами очистки. Этот элемент во многих отношениях очень похож на цинк. Некоторые из его сплавов характеризуются низкой температурой плавления.

Соединения кадмия. Среди соединений кадмия можно упомянуть хлорид ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), сульфат ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и нитрат ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Это растворимые в воде твердые вещества белого цвета. Сульфид (CdS) представляет собой ярко-желтое вещество, нерастворимое в воде и разбавленных кислотах. Он ценен как пигмент в тонких красках.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Какими свойствами обладают металлы семейства магния, общие со щелочными металлами; со щелочноземельными металлами?
2. Сравните действие металлов группы магния на воду с действием других изученных металлов.
3. Какие уже изученные металлы получают электролизом?
4. Напишите уравнения, представляющие реакции между магнием и соляной кислотой; между магнием и разбавленной серной кислотой.
5. Какое свойство магния было использовано при выделении аргона?
6. С фосфорной кислотой магний образует соли, сходные с солями кальция. Напишите названия и формулы соответствующих солей магния.
7. Как вы могли бы отличить хлорид магния от сульфата магния? между глауберовой солью и английской солью?
8. Какой вес карналлита необходим для приготовления 500 г. магния?

9. Учитывайте тот факт, что краски, изготовленные из оксида цинка, не окрашиваются сероводородной кислотой.

10. Какой изученный гидроксид, кроме гидроксида цинка, обладает как кислотными, так и основными свойствами?

11. Напишите уравнения, показывающие, как из металлического цинка могут быть получены следующие соединения цинка: оксид, хлорид, нитрат, карбонат, сульфат, сульфид, гидроксид.

ГЛАВА XXVI

СЕМЕЙСТВО АЛЮМИНИЕВЫХ

Семья. Элемент алюминий является наиболее распространенным представителем группы элементов, известной как семейство алюминиевых; действительно, другие члены семейства — галлий, индий и таллий — встречаются настолько редко, что их нет необходимости описывать отдельно. Элементы этого семейства обычно трехвалентны, так что формулы их соединений отличаются от формул изученных до сих пор элементов. Их гидроксиды практически нерастворимы в воде и являются очень слабыми основаниями; действительно, основания настолько слабы, что их соли часто гидролизуются в растворе до свободного основания и свободной кислоты. Соли, образующиеся из этих оснований, обычно содержат кристаллизационную воду, которую невозможно удалить, не разложив их в большей или меньшей степени.

Трехвалентные металлы, к которым помимо алюминия относятся также железо и хром, иногда называют *земельными металлами*. Название относится к землистому виду оксидов этих металлов, а также к тому факту, что многие земли, почвы и горные породы частично состоят из этих веществ.

АЛЮМИНИЙ

Возникновение. Алюминий никогда не встречается в природе в свободном состоянии из-за его большого сродства к кислороду. В комбинированной форме, в виде оксидов, силикатов и нескольких других солей, он присутствует в изобилии и широко распространен, являясь важным компонентом всех почв и большинства горных пород, за исключением известняка и песчаника. Криолит (Na_3AlF_6), найденный в Гренландии, и боксит, представляющий собой гидроксид алюминия, обычно смешанный с некоторым количеством гидроксида железа, являются важными минералами. Подсчитано, что алюминий составляет около 8% земной коры. В промышленности этот металл называют алюминием, но его химическое название - алюминий.

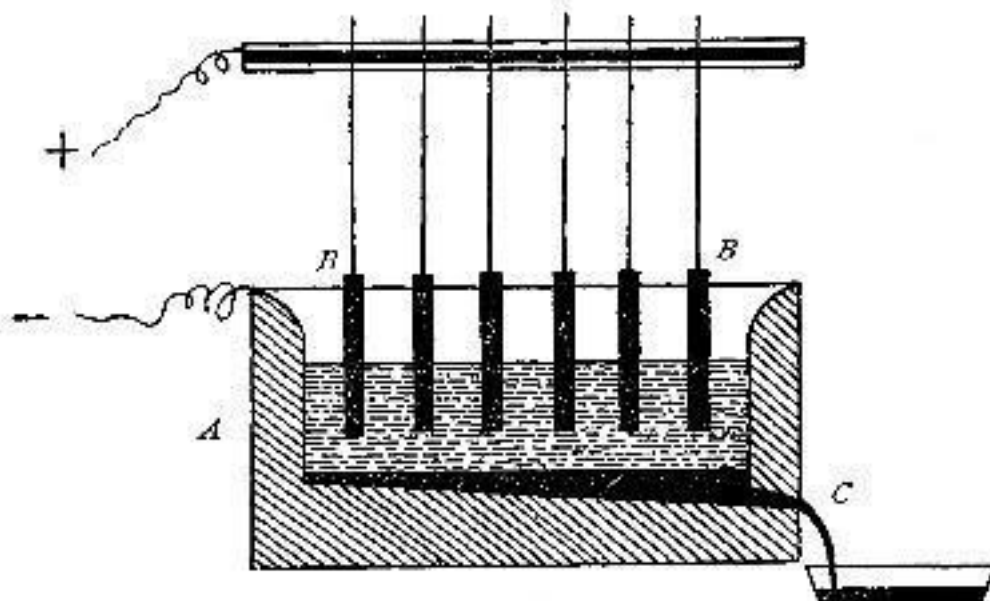
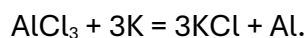


Рис. 82

Подготовка. Впервые алюминий был получен Велером в 1827 году путем нагревания безводного хлорида алюминия с калием:



Этот метод был опробован после того, как было обнаружено, что восстановить оксид алюминия углеродом невозможно. Металл обладал такими интересными свойствами и обещал быть настолько полезным, что было приложено много усилий для разработки дешевого способа его получения. Метод, который оказался наиболее успешным, заключается в электролизе оксида, растворенного в расплавленном криолите.

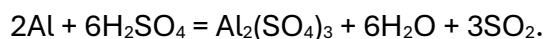
Металлургия. Железный ящик *A* (рис. 82) длиной около восьми футов и шириной около шести футов соединен с мощным генератором таким образом, чтобы служить катодом, на который наносится алюминий. Три или четыре ряда углеродных стержней *B* опускаются в коробку и служат анодами. Коробка частично заполняется криолитом, и включается ток, выделяющий достаточно тепла, чтобы расплавить криолит. Затем добавляется оксид алюминия, который под воздействием электрического тока разлагается на алюминий и кислород. Температура поддерживается выше точки плавления алюминия, и жидкий металл, будучи тяжелее криолита, опускается на дно емкости, откуда его время от времени выкачивают через выпускное отверстие *C*. Кислород частично выходит в виде газа, а частично соединяется с углеродом анода, при этом горение получается очень ярким. Процесс осуществляется на Ниагарском водопаде.

Наибольшими затратами в процессе, помимо затрат на электроэнергию, является получение оксида алюминия, свободного от других оксидов, поскольку большая часть оксидов, встречающихся в природе, слишком загрязнена, чтобы их можно было использовать без очистки. Бокситы являются основной рудой, используемой в качестве источника алюминия,

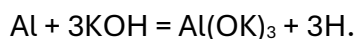
поскольку они без особого труда превращаются в чистый оксид. Поскольку обычная глина представляет собой силикат алюминия и встречается повсеместно в изобилии, можно было бы ожидать, что она будет использоваться при получении алюминия. Однако извлечь алюминий из силиката очень сложно, и не было найдено практического метода, который позволил бы это сделать.

Физические свойства. Алюминий - металл белого цвета, плавящийся при температуре 640 °, очень легкий, с плотностью 2,68. Он жесткий и крепкий, и при частом отжиге его можно раскатать в тонкую фольгу. Это хороший проводник тепла и электричества, хотя и не такой хороший, как медь, для данного сечения провода.

Химические свойства. Кипящая вода не оказывает заметного воздействия на алюминий, а влажный воздух лишь приглушает его блеск. Дальнейшее воздействие в каждом случае предотвращается образованием чрезвычайно тонкой пленки оксида на поверхности металла. Он соединяется непосредственно с хлором и при нагревании в кислороде сгорает с большой энергией и выделением большого количества тепла. Таким образом, это хороший восстановитель. Соляная кислота воздействует на него, образуя хлорид алюминия: азотная кислота и разбавленная серная кислота почти не воздействуют на него, но горячая концентрированная серная кислота действует на него так же, как на медь:



Щелочи легко воздействуют на металл, выделяя водород, как в случае с цинком:



Растворы солей, такие как морская вода, быстро разъедают металл. Они легко сплавляются с другими металлами.

Применение алюминия. Эти свойства предполагают множество применений металла. Его легкость, прочность и долговечность делают его хорошо приспособленным для многих строительных целей. Те же свойства привели к его широкому использованию в производстве кухонной утвари. Однако недостатком является тот факт, что он легко подвергается коррозии под действием солевых растворов. Благодаря своему малому сопротивлению электрическим токам он в некоторой степени заменяет медь в электротехнических конструкциях, особенно для троллейбусных и силовых проводов. Некоторые из его сплавов обладают очень ценными свойствами, и значительная часть производимого алюминия используется для этой цели. Алюминиевая бронза, состоящая примерно на 90% из меди и на 10% из алюминия, имеет чистый золотистый цвет, прочна и податлива, легко отливается и постоянно держится на воздухе. Также производится значительное количество алюминиевой стали.

Процесс восстановления по Гольдшмидту. Алюминий часто используется в качестве мощного восстановителя, многие оксиды металлов, которые сопротивляются восстановлению углеродом, легко восстанавливаются им. Алюминий в виде мелкодисперсного порошка смешивают с оксидом металла вместе с каким-либо веществом, таким как плавиковый шпат,

для получения флюса. Смесь воспламеняется, и алюминий соединяется с кислородом оксида металла, высвобождая металл. Он накапливается в расплавленном состоянии под действием флюса.

При этой реакции выделяется огромное количество тепла, и может быть достигнута температура до 3500°C . Тепло реакции используется на практике при сварке вагонных рельсов, стальных отливок и в аналогичных операциях, где требуется интенсивное локальное нагревание. Смесь алюминия с различными оксидами металлов, готовая для таких целей, продается под названием *термит*.

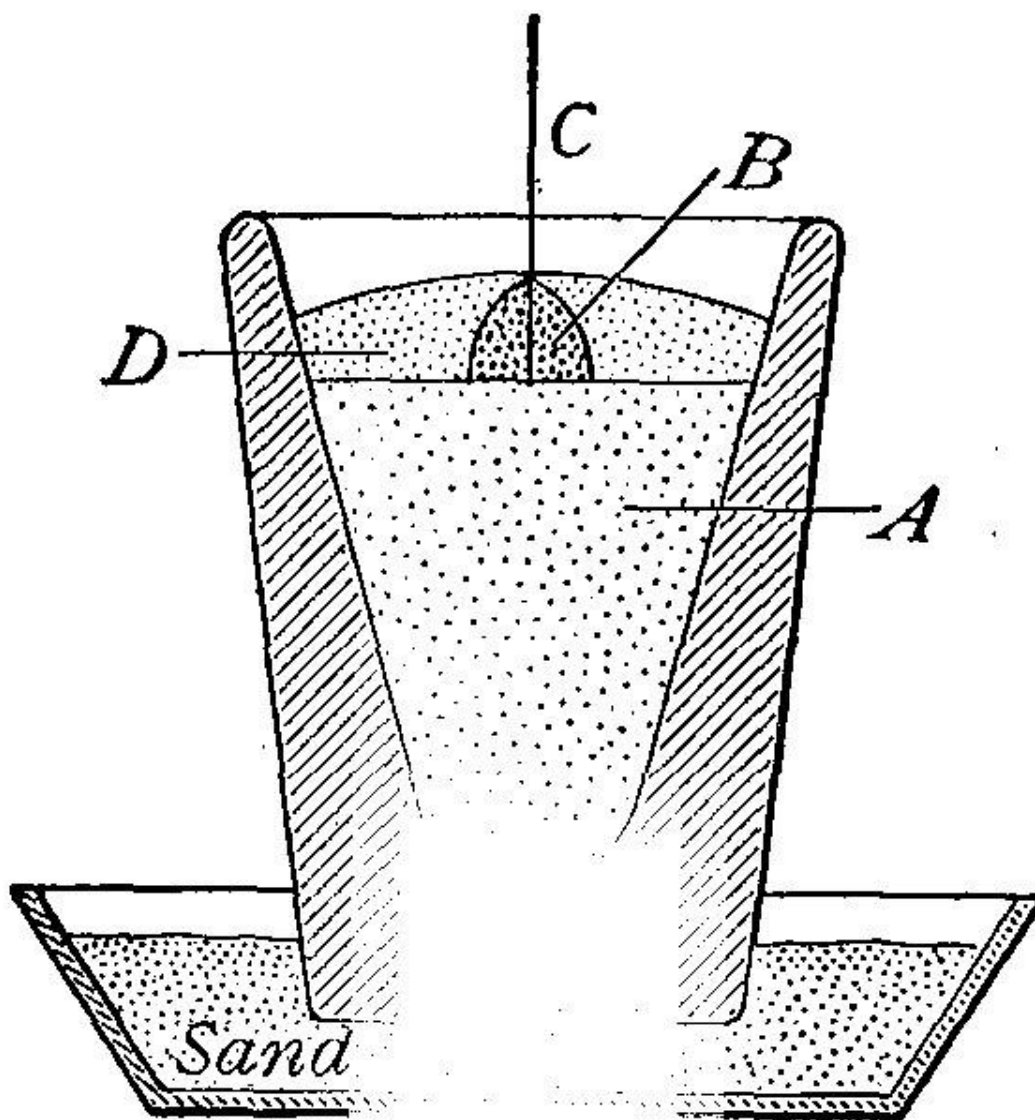


Рис. 83

Получение хрома методом Гольдшмидта. Смесь оксида хрома и порошка алюминия помещают в мешковинный тигель (A, рис. 83), а сверху насыпают небольшую горку B смеси перекиси натрия и алюминия, в которую втыкают кусок магниевой ленты C. Порошкообразный плавиковый шпат D помещают вокруг перекиси натрия, после чего тигель устанавливают на поддон с песком, а магниевую ленту поджигают. Когда пламя достигает смеси перекиси натрия, горение алюминия начинается с почти взрывной силой, поэтому при проведении эксперимента

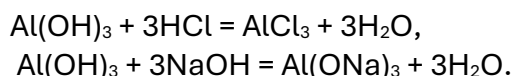
необходимо соблюдать большую осторожность. Тепло этого сгорания запускает реакцию в смеси оксида хрома, и оксид восстанавливается до металлического хрома. Когда тигель остынет, на дне появится капелька хрома.

Оксид алюминия (Al_2O_3). Это вещество встречается в природе в нескольких формах. Относительно чистые кристаллы называются корундом, в то время как наждак представляет собой разновидность темно-серого или черного цвета, обычно с соединениями железа. В прозрачных кристаллах, окрашенных в разные цвета следами примесей, он образует такие драгоценные камни, как сапфир, восточный рубин, топаз и аметист. Все эти разновидности очень твердые, в этом отношении мало уступающие алмазу. Химически чистый оксид алюминия может быть получен путем воспламенения гидроксида, когда он образует аморфный белый порошок:



Натуральные разновидности, корунд и наждак, используются для резки и шлифования; самые чистые формы вместе с искусственно полученным оксидом в основном используются при получении алюминия.

гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Гидроксид встречается в природе в виде минерала гидраргиллита и в частично обезвоженной форме, называемой бокситом. Его можно приготовить путем добавления гидроксида аммония к любой растворимой соли алюминия, образуя полупрозрачный осадок, который нерастворим в воде, но очень трудно фильтруется. Он растворяется в большинстве кислот с образованием растворимых солей и в сильных основаниях с образованием алюминатов, как указано в уравнениях



Следовательно, он может действовать либо как слабое основание, либо как слабая кислота, причем его действие зависит от характера веществ, с которыми он находится в контакте. При мягком нагревании гидроксид теряет часть своего водорода и кислорода в соответствии с уравнением



Это вещество, формулу которого часто пишут HAlO_2 , является более выраженной кислотой, чем гидроксид, и его соли часто образуются при сплавлении соединений алюминия со щелочами. Соль магния $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ называется шпинелью, и многие другие ее соли, называемые алюминатами, встречаются в природе.

При сильном нагревании гидроксид превращается в оксид, который при увлажнении больше не впитывает воду.

Протравы и красители. Гидроксид алюминия обладает особым свойством соединяться со многими растворимыми красителями и образовывать с ними нерастворимые продукты. По этой причине его часто используют в качестве фильтра для удаления нежелательных красителей из

воды. Это свойство также обуславливает его широкое применение в красильной промышленности. Многие красители не прилипают к натуральным волокнам, таким как хлопок и шерсть, то есть не "быстро окрашиваются". Однако, если окрашиваемую ткань смочить в растворе соединений алюминия, а затем обработать аммиаком, соли алюминия, впитавшиеся в волокно, превратятся в гидроксид, который, будучи нерастворимым, остается в его основной массе. Если теперь волокно окунуть в раствор красителя, гидроксид алюминия соединится с красящим материалом и закрепит его на волокне. Вещество, которое служит для этой цели, называется *протравой*, и для этого используются соли алюминия, в частности ацетат.

Хлорид алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Это вещество получают растворением гидроксида в соляной кислоте и выпариванием до кристаллизации. При нагревании оно превращается в оксид, напоминающий магний в этом отношении:

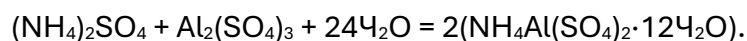


Безводный хлорид, который имеет несколько важных применений, получают путем нагревания алюминиевых профилей в потоке хлора.

Квасцы. Сульфат алюминия может быть получен действием серной кислоты на гидроксид алюминия. Он обладает свойством соединяться с сульфатами щелочных металлов с образованием соединений, называемых *квасцами*. Таким образом, с сульфатом калия реакция выражается уравнением



При аналогичных условиях из сульфата аммония получают аммонийные квасцы:



Другие трехвалентные сульфаты, помимо сульфата алюминия, могут образовывать аналогичные соединения с сульфатами щелочей, и эти соединения также называются квасцами, хотя они не содержат алюминия. Все они кристаллизуются в виде октаэдров и содержат двенадцать молекул кристаллизационной воды. Наиболее часто готовятся следующие квасцы:

Калиевые квасцы	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Аммонийные квасцы	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Железоаммонийные квасцы	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Калий-хромовые квасцы	$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Следовательно, квасцы можно рассматривать как соединение, полученное из двух молекул серной кислоты, в котором один атом водорода был вытеснен одновалентным атомом щелочи, а остальные три атома водорода - атомом одного из трехвалентных металлов, таких как алюминий, железо или хром.

Очень крупные, хорошо сформированные кристаллы квасцов можно получить, подвесив маленький кристалл на нитке в насыщенном растворе квасцов, как показано на рис. 84. Маленький кристалл медленно растет и принимает очень совершенную форму.

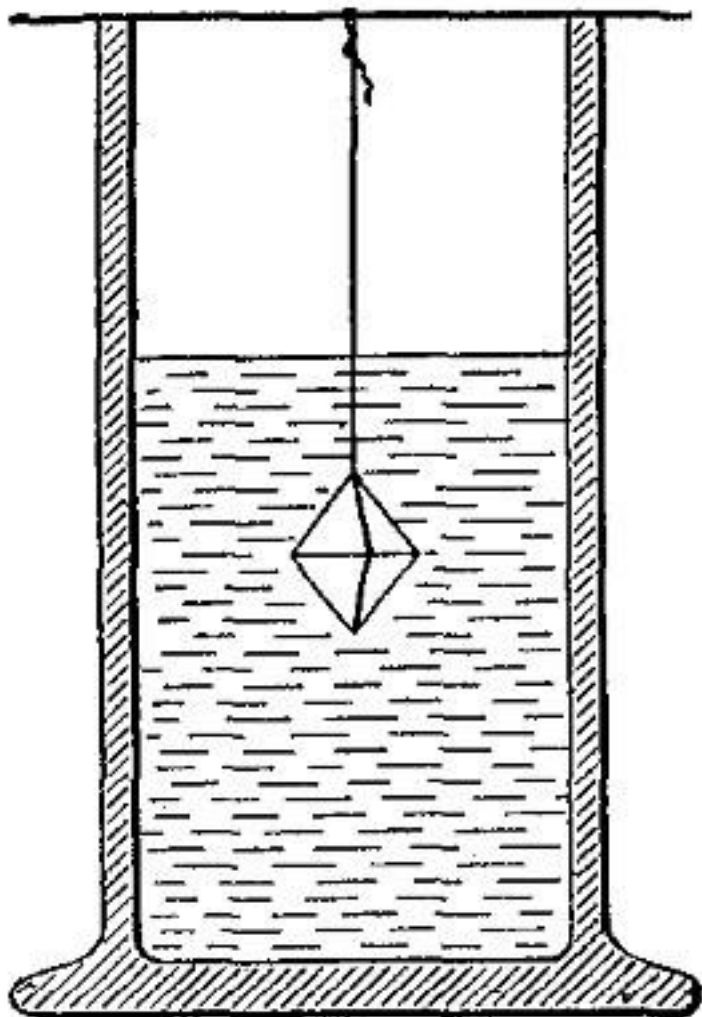
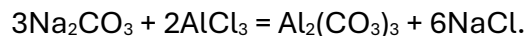
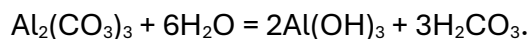


Рис. 84

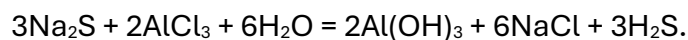
Другие соли алюминия. Хотя гидроксид алюминия образует довольно стабильные соли с сильными кислотами, это настолько слабое основание, что его соли со слабыми кислотами легко гидролизуются. Таким образом, когда соль алюминия и растворимый карбонат соединяются в растворе, мы должны ожидать, что карбонат алюминия выпадет в осадок в соответствии с уравнением



Но если он вообще образуется, то немедленно начинает гидролизываться, продуктами гидролиза являются гидроксид алюминия и уголекислота,



Аналогичным образом растворимый сульфид вместо осаждения сульфида алюминия (Al_2S_3) осаждает гидроксид алюминия; поскольку сероводород является настолько слабой кислотой, что образовавшийся вначале сульфид алюминия сразу гидролизует, образуя гидроксид алюминия и сероводород:



Разрыхлители из квасцов. Именно из-за гидролиза карбоната алюминия квасцы используются в качестве компонента некоторых разрыхлителей. Пекарский порошок для квасцов состоит из смеси квасцов и гидрокарбоната натрия. При добавлении воды два соединения вступают в реакцию друг с другом, образуя карбонат алюминия, который гидролизует до гидроксида алюминия и угольной кислоты. Углекислый газ из последнего выходит через тесто и при этом придает ему пористость, чего и добиваются при использовании разрыхлителя.

Силикаты алюминия. Одним из наиболее распространенных компонентов горных пород является полевой шпат (KAlSi_3O_8), смесь соли калия и алюминия с поликремниевой кислотой ($\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$). Под воздействием влаги, углекислого газа и перепадов температуры это вещество постоянно расщепляется на растворимые соединения калия и гидратированный силикат алюминия. Это соединение имеет формулу $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В относительно чистом состоянии он называется каолином; в нечистом состоянии, смешанный с песком и другими веществами, он образует обычную глину. Слюда - еще один очень распространенный минерал, имеющий различный состав, но в основном имеющий формулу KAlSiO_4 . Серпентин, тальк, асбест и пенка являются важными комплексными силикатами алюминия и магния, а гранит представляет собой механическую смесь кварца, полевого шпата и слюды.

Керамическая промышленность. Многие изделия, имеющие огромное практическое значение, начиная от самого грубого кирпича и черепицы и заканчивая тончайшим фарфором и фарфоровой посудой, изготавливаются из той или иной формы каолина или глины. Невозможно провести точную классификацию такой посуды, поскольку продукты сильно различаются по свойствам в зависимости от используемых материалов и обработки в процессе изготовления.

Фарфор изготавливается из чистейшего каолина, к которому необходимо добавлять немного менее чистого, пластичного каолина, поскольку чистое вещество недостаточно пластично. Туда же добавляют еще немного легкоплавкого вещества, такого как полевой шпат, гипс или известь, вместе с небольшим количеством чистого кварца. Компоненты должны быть очень мелко измельчены, и при тщательном перемешивании и увлажнении должны образовывать пластичную массу, которой можно придать любую желаемую форму. Изделия, отлитые из таких материалов, затем обжигают. В этом процессе изделие медленно нагревают до такой степени, что оно начинает размягчаться и почти плавится, а затем ему дают медленно остыть. На этой стадии очень тонкий сосуд будет полупрозрачным и будет иметь почти стекловидный излом; однако, если он несколько толще или нагревался не так сильно, он все равно будет пористым, и отчасти по этой причине, а отчасти для улучшения внешнего вида его обычно глазуруют.

Глазирование осуществляется путем нанесения на предмет тонкого слоя более легкоплавкой смеси из тех же материалов, из которых состоит корпус самого предмета, и повторного нагревания до тех пор, пока глазурь не расплавится до прозрачного стекловидного покрытия на поверхности сосуда. В некоторых случаях в качестве глазури могут использоваться

легкоплавкие смеси, состав которых сильно отличается от состава, используемого при изготовлении сосуда. Таким образом часто используются оксиды свинца, цинка и бария.

При использовании менее тщательно подобранных материалов или изготовлении довольно толстых сосудов производятся различные сорта керамики. Более низкие сорта глазируются путем засыпки в печь некоторого количества обычной соли ближе к концу первого обжига. В виде пара соль воздействует на поверхность выпекаемой посуды и образует на ней легкоплавкий силикат натрия, который образует глазурь.

Остекленные кирпичи, изготовленные из глины или измельченного сланца, обжигают до тех пор, пока материалы не начнут поверхностно плавиться, образуя собственную глазурь. Другие виды кирпича и плитки вообще не глазируются, остаются пористыми. Красный цвет обычного кирпича и фаянса обусловлен оксидом железа, образующимся в процессе обжига.

Украшения на фарфоре иногда наносятся на выпеченную посуду и затем покрываются глазурью, а иногда наносятся на глазурь и обжигаются третьим обжигом. Необходимо соблюдать осторожность при использовании таких пигментов, которые не подвергаются воздействию высокой температуры и не вступают в химическую реакцию с компонентами выпекаемой посуды или глазури.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Какие изученные металлы и соединения получают электролизом?
 2. Напишите уравнение реакции между алюминием и соляной кислотой; между алюминием и серной кислотой (в две стадии).
 3. Какие гидроксиды, кроме гидроксида алюминия, обладают как кислотными, так и основными свойствами?
 4. Напишите уравнения, показывающие методы, используемые для получения гидроксида и сульфата алюминия.
 5. Напишите общую формулу квасцов, обозначив атом щелочного металла через X и атом трехвалентного металла через Y.
 6. Что подразумевается под термином поликремниевая кислота, используемым при обсуждении алюмосиликатов?
 7. Сравните свойства гидроксидов различных изученных до настоящего времени групп металлов.
 8. В каких отношениях оксид алюминия отличается по свойствам от оксида кальция?
 9. Предположим, что боксит на 90% состоит из гидроксида алюминия, какой его вес необходим для получения 100 кг. из алюминия?
-

ГЛАВА XXVII

ЖЕЛЕЗНАЯ СЕМЬЯ

	СИМВОЛ	АТОМНЫЙ ВЕС	ПЛОТНОСТИ	ПРИБЛИЗИТЕЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ	ОКСИДОВ
железа	Fe	55,9	7,93	1800°	FeO, Fe ₂ O ₃
кобальта	Co	59,0	8,55	1800°	CoO, Co ₂ O ₃
никеля	Ni	58,7	8,9	1600°	NiO, Ni ₂ O ₃

Семейство. Элементы железо, кобальт и никель образуют группу в восьмом столбце периодической таблицы. Атомные веса этих трех элементов очень близки друг к другу, и нет той постепенной градации свойств трех элементов, которая наблюдается в семействах, в которых атомные веса значительно различаются по величине. Эти элементы очень схожи по свойствам, причем в случае никеля и кобальта сходство настолько велико, что их трудно разделить с помощью химического анализа.

Эти элементы встречаются в природе в основном в виде оксидов и сульфидов, хотя в естественном состоянии они были обнаружены в очень небольших количествах, обычно в метеоритах. Их сульфиды, карбонаты и фосфаты нерастворимы в воде, в то время как другие распространенные соли растворимы. Их соли обычно сильно окрашены, соли железа, как правило, желтые или светло-зеленые, соли никеля - темно-зеленые, в то время как соли кобальта обычно розового цвета. Металлы получают восстановлением оксидов углеродом.

ЖЕЛЕЗО

Возникновение. Элемент железо известен давно, поскольку его руды очень многочисленны и из них нетрудно получить металл в достаточно чистом состоянии. Он встречается в природе во многих формах сочетания — в крупных месторождениях в виде оксидов, сульфидов и карбонатов и в меньших количествах в большом разнообразии минералов. Действительно, очень немногие горные породы или почвы свободны от небольшого количества железа, и оно усваивается растениями и животными, играющими важную роль в жизненных процессах.

Металлургия. Металлургию железа удобно рассматривать в двух разделах— Используемые материалы и технологический процесс.

Используемые материалы. В металлургии железа используются четыре различных материала:

1. *Железная руда.* Наиболее часто в металлургии железа используются следующие руды:

Гематит Fe₂O₃.

Магнетит Fe₃O₄.

Сидерит FeCo₃.

Лимонит 2Fe₂O₂·3H₂O.

Эти руды всегда содержат примеси, такие как кремнезем, сульфиды и землистые материалы. Все руды, за исключением оксидов, сначала обжигают, чтобы удалить всю присутствующую воду и углекислый газ и преобразовать любой сульфид в оксид.

2. *Углерод.* Углерод в той или иной форме необходим как топливо и как восстановитель. В прежние времена для получения углерода использовался древесный уголь, но сейчас почти повсеместно используется антрацитовый уголь или кокс.

3. *Горячий воздух.* Для поддержания высокой температуры, необходимой для восстановления железа, необходимо очень активное сгорание топлива. Это достигается за счет подачи сильной струи горячего воздуха в нижнюю часть печи во время процесса обжигания.

4. *Флюс. (а) Назначение флюса.* Все материалы, поступающие в печь, должны покинуть ее либо в виде газов, либо в виде жидкостей. После восстановления железа отводится в виде жидкого металла. Чтобы обеспечить удаление землянистых веществ, загружаемых в печь вместе с рудой, в шихту добавляются материалы, которые при высокой температуре печи соединяются с примесями в руде, образуя жидкость. Материал, добавляемый для этой цели, называется *флюсом*; жидкость, получаемая из флюса и руды, называется *шлаком*.

(b) *Функция шлака.* Хотя основной целью добавления флюса в шихту является удаление из печи в виде жидкого шлака примесей, первоначально присутствовавших в руде, полученный таким образом шлак выполняет несколько других функций. Он поддерживает содержимое печи в состоянии плавления, предотвращая таким образом засорение, и позволяет маленьким шарикам железа с большей легкостью соединяться в одну большую жидкую массу.

(c) *Характер шлака.* Шлак на самом деле представляет собой разновидность легкоплавкого стекла, представляющего собой, по сути, силикат кальция-алюминия. Руда обычно содержит диоксид кремния и некоторые соединения алюминия, поэтому для получения кальция, необходимого для шлака, добавляют известняк (который также содержит некоторое количество диоксида кремния и алюминия). Если руда и известняк не содержат достаточного количества кремнезема и алюминия для образования шлака, эти ингредиенты добавляются в виде песка и полевого шпата. При образовании шлака из этих материалов руда освобождается от кремнезема и алюминия, которые в ней содержались.

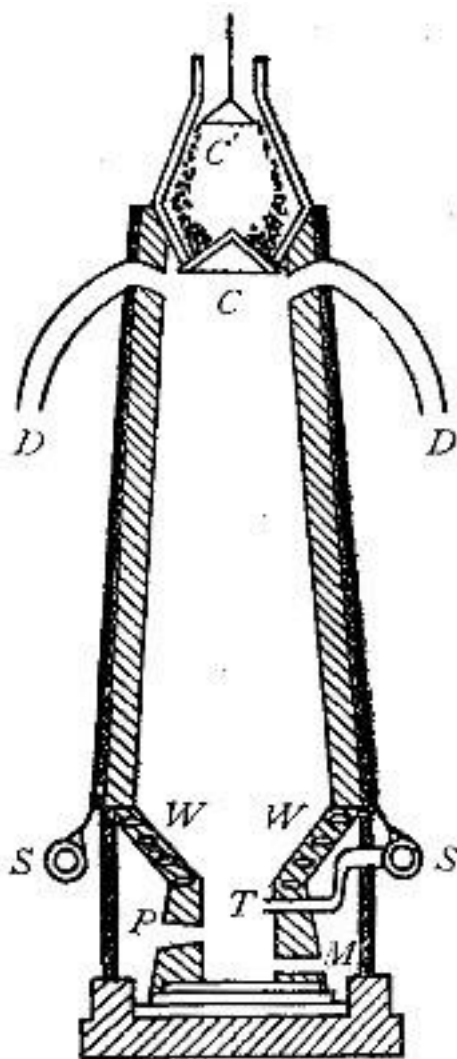


Рис. 85

Процесс. Восстановление чугуна осуществляется в больших колоннах, называемых доменными печами. Высота доменной печи (рис. 85) обычно составляет около 80 футов. высокий, с внутренним диаметром 20 футов в самой широкой части, несколько сужающийся как кверху, так и к низу. Стены построены из стали и облицованы огнеупорным кирпичом. Основание снабжено рядом труб *T*, называемых фурмами, через которые в печь может подаваться горячий воздух. Фурмы подаются из большой трубы -ов, которая опоясывает печь в виде пояса. Основание также имеет отверстие *M*, через которое время от времени можно отводить жидкий металл, и второе отверстие *P*, несколько выше первого, через которое переливается избыток шлака. Верхняя часть закрыта подвижным ограничителем *C* и *C'*, называемым конусом, через который вводятся используемые материалы. Газы, образующиеся при сгорании топлива и измельчении руды, вместе с азотом воздуха, подаваемого через фурмы, выходят через трубы *D*, называемые спускными трубами, которые выходят из печи ближе к верхней части. Эти газы очень горячие и содержат горючие вещества, в основном монооксид углерода; поэтому они используются в качестве топлива для двигателей, а также для нагрева дутья, поступающего через фурмы. Нижняя часть печи часто снабжена водяной рубашкой. Он состоит из ряда труб, с встроеными в стены, по которым может циркулировать вода для снижения их температуры.

Шихты, состоящие из кокса (или антрацитового угля), руды и флюса в соответствующих пропорциях, через определенные промежутки времени вводятся в печь через крышку ловушки. Кокс сильно горит при дутье горячим воздухом, выделяя сильный жар и образуя монооксид углерода. Руда, проходящая через печь по мере горения кокса, становится очень горячей, и за счет совместного восстанавливающего действия углерода и монооксида углерода в конечном итоге восстанавливается до металла и собирается в виде жидкости на дне печи, а шлак плавает на расплавленном чугуне. После накопления значительного количества железа шлак отводится через отверстие *P*. Затем расплавленный чугун разливается в большие ковши и направляется в конвертеры для производства стали, или же его разливают в песчаные формы, формируя прутки или слитки, называемые "чушками". Этот процесс является непрерывным, и после его запуска он работает месяцами или даже годами без перерывов.

Представляется вероятным, что первым продуктом сгорания углерода в точке, где фурмы поступают в печь, является углекислый газ. Присутствующий при этом сильно нагретый углерод сразу же восстанавливает его до монооксида углерода, так что в этот момент углекислый газ не может быть обнаружен. Таким образом, для практических целей мы можем считать, что монооксид углерода является первым продуктом сгорания.

Разновидности железа. Коммерческое железо никогда не бывает чистым, но содержит различные количества других элементов, таких как углерод, кремний, фосфор, сера и марганец. Эти элементы могут быть либо легированы железом, либо объединены с ним в виде определенных химических соединений. В некоторых случаях, как в случае с графитом, смесь может быть просто механической.

Свойства железа в значительной степени изменяются присутствием этих элементов и формой сочетания их с железом; способ обработки металла во время его получения также оказывает заметное влияние на его свойства. Благодаря этим фактам многие виды железа признаны в торговле, основными разновидностями являются чугун, кованое железо и сталь.

Чугун. Продукт доменной печи, приготовленный, как только что описано, называется чугуном. Он значительно различается по составу, обычно содержит от 90 до 95% железа, остальное составляют в основном углерод и кремний с меньшим количеством фосфора и серы. Когда расплавленному металлу из доменной печи дают быстро остыть, большая часть углерода остается в химическом соединении с железом, и продукт называется белым чугуном. Если охлаждение происходит медленно, углерод частично отделяется в виде хлопьев графита, которые остаются рассеянными по металлу. Этот продукт мягче и темнее по цвету и называется серым чугуном.

Свойства чугуна. Чугун твердый, хрупкий и довольно легко плавится (температура плавления около 1100 °). Его нельзя сварить или отковать по форме, но его легко отливать в песчаные формы. Он прочный и жесткий, но не эластичный. Его используют для изготовления отливок и при производстве других видов чугуна. Чугун, который содержит металлический марганец в количестве до 20% вместе с примерно 3% углерода, называется чугуном шпигеля; при наличии более этого количества марганца продукт называется ферромарганцем. Ферромарганец может содержать до 80% марганца. Эти разновидности чугуна широко используются при производстве стали.

Кованое железо. Кованое железо получают путем выжигания из чугуна большей части углерода, кремния, фосфора и серы, которые он содержит. Этот процесс называется *пудлингованием* и осуществляется в печи, сконструированной так, как показано на рис. 86. Дно печи *F* несколько вогнуто и изготовлено из железа, покрытого слоем оксида железа. Длинное пламя, образующееся при сжигании топлива на решетке *G*, направлено вниз на материалы, разложенные на полу, а тяга поддерживается штабелями *S*. *A* - зольник, а *T* - ловушка для улавливания твердых частиц, переносимых в штабель сквозняком. На дно печи укладывается чугунная шихта вместе с небольшим количеством материала для образования шлака. Железо вскоре расплавляется направленным на него пламенем, а сера, фосфор и кремний окисляются оксидом железа, образуя оксиды, представляющие собой ангидриды кислот. Они соединяются с флюсом, который является основным по своему характеру, или с оксидом железа, образуя шлак. Углерод также окисляется и выделяется в виде диоксида углерода. Когда железо освобождается от других элементов, оно становится пастообразным из-за более высокой температуры плавления более чистого железа и в этом состоянии образует небольшие комочки, которые сгребаются в более крупный комок. Затем крупный ком извлекается из печи и раскатывается или штампуются в виде брусков, шлак при этом отжимается. Продукт имеет многожильную или волокнистую структуру. *Продукт работы пудлинговой печи называется кованым железом.*

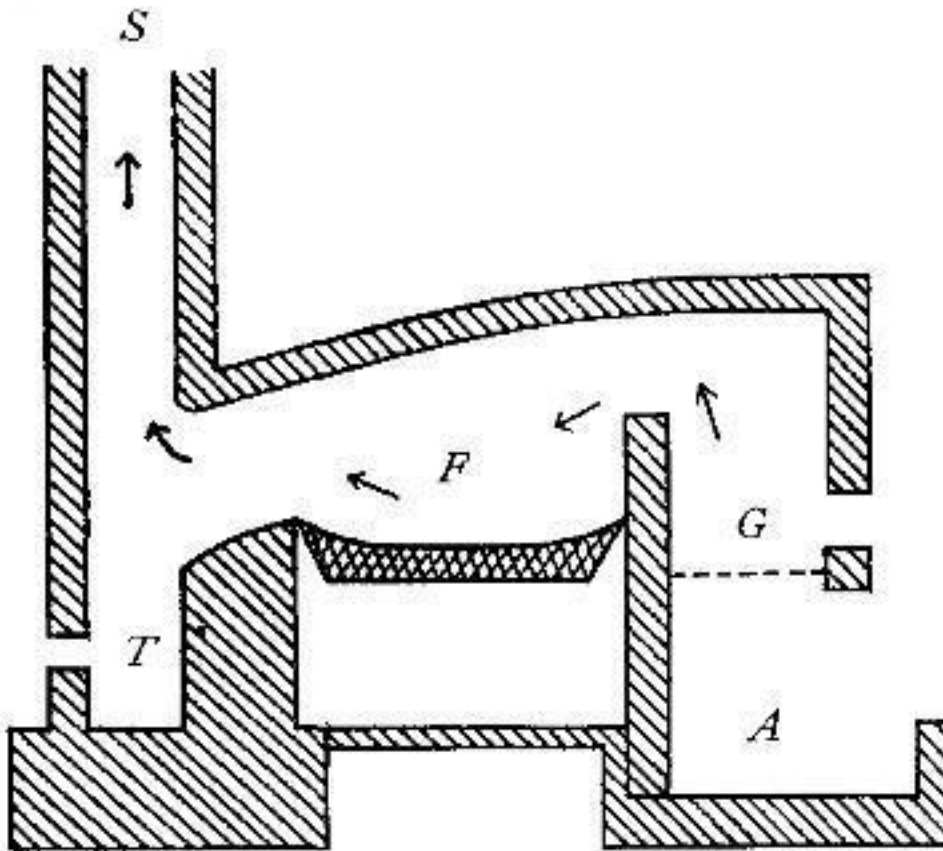


Рис. 86

Свойства кованого железа. Кованое железо - это почти чистое железо, обычно содержащее около 0,3% других веществ, в основном углерода. По структуре он жесткий, податливый и волокнистый. Он легко гнется и неэластичен, поэтому не выдерживает давления так хорошо, как чугун. Из него можно вытягивать проволоку с высокой прочностью на растяжение, а также

раскатывать в тонкие листы (листовое железо). Он плавится при высокой температуре (около 1600 °) и поэтому приобретает формуковки, а не литья. При расплавлении он утратил бы свою волокнистую структуру и превратился в низкоуглеродистую сталь.

Сталь. Сталь, как и кованое железо, изготавливается путем выжигания из чугуна части углерода, кремния, фосфора и серы, которые он содержит; но процесс осуществляется совершенно по-другому, и обычно, хотя и не всегда, в стали содержится больше углерода, чем в кованом чугуне. Используется ряд технологических процессов, но почти вся сталь, используемая в торговле, производится одним из двух следующих методов.

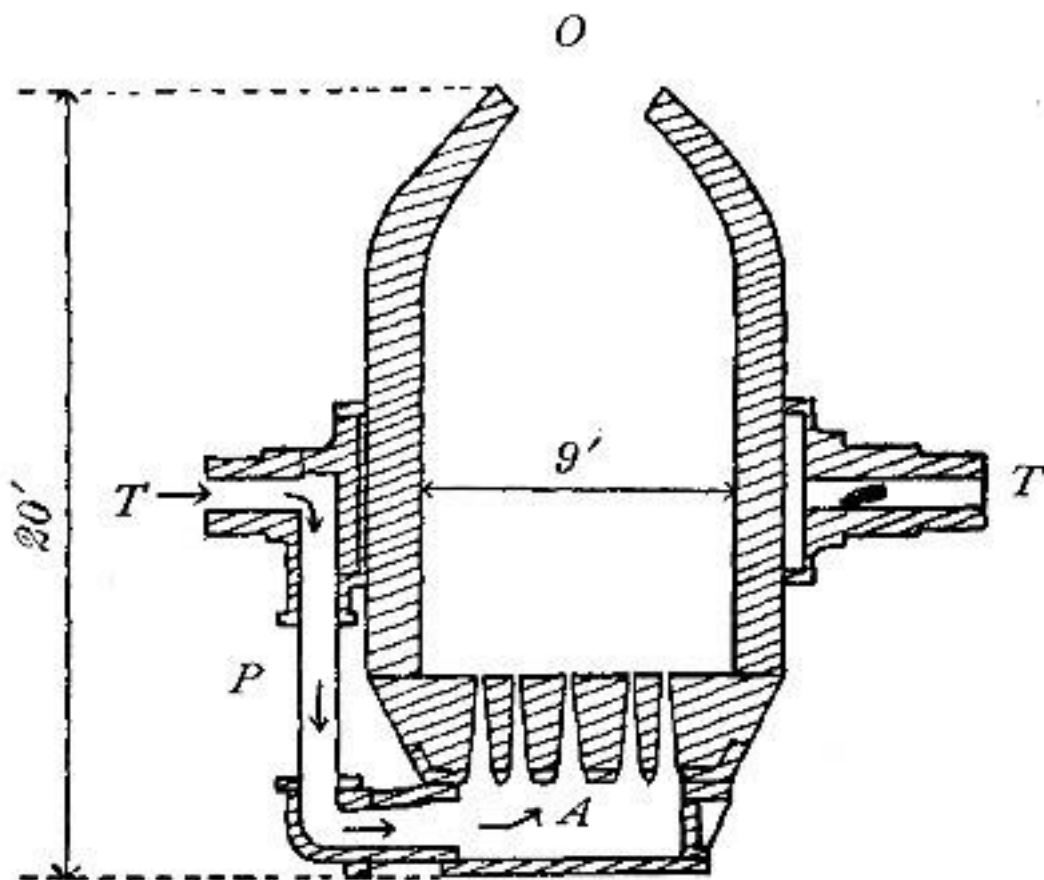


Рис. 87

1. *Бессемеровский процесс.* Этот процесс, изобретенный около 1860 года, безусловно, самый важный. Это осуществляется в больших тиглях яйцевидной формы, называемых конвертерами (рис. 87), каждый из которых вмещает до 15 тонн стали. Конвертер изготовлен из стали и облицован кремнеземом. Он установлен на цапфах *T*, так что его можно переворачивать на бок для наполнения и опорожнения. Одна из цапф полая, и труба *P* соединяет ее с воздушной камерой *A*, которая образует ложное дно конвертера. Истинное дно перфорировано, так что воздух может подаваться внутрь с помощью воздушной струи, проходящей через цапфу и воздушную камеру.

Раскаленный добела жидкий чугун из доменной печи подается в конвертер через его открытый горловинчатый верх *O*, при этом конвертер опрокидывается для его приема; затем включается воздушная продувка, и конвертер поворачивается почти до вертикального положения. Элементы, содержащиеся в железе, быстро окисляются, сначала кремний, а затем углерод.

Тепло, выделяющееся при окислении, в основном за счет сгорания кремния, поддерживает железо в расплавленном состоянии. Когда углерод практически полностью выгорел, добавляют чугун или чугунный шпигель, содержащий известный процент углерода, и дают ему тщательно перемешаться с жидкостью. Затем сталь заливается в формы, и сформованные таким образом слитки штампуются или прокатываются в рельсы или другие формы. С помощью этого процесса в сталь может быть добавлен любой желаемый процент углерода. Низкоуглеродистая сталь, которая по составу не сильно отличается от кованого железа, в настоящее время изготавливается таким образом и заменяет более дорогое кованое железо для многих целей.

Основной процесс футеровки. Когда чугун содержит фосфор и серу в значительных количествах, футеровка конвертера изготавливается из доломита. Кремний и углерод сгорают, за ними следуют фосфор и сера, а образующиеся таким образом ангидриды кислот соединяются с основными оксидами футеровки, образуя шлак. Этот процесс известен как основной процесс облицовки.

2. Мартеновский процесс. В этом процессе используется печь, очень похожая на пудлинговую, но вместо оксида железа она облицована кремнеземом или доломитом. Шихта, состоящая частично из старого чугунного лома любого вида и частично из чугуна, расплавляется в печи газовым пламенем. Кремний и углерод медленно сгорают, и когда тест показывает, что желаемый процент углерода присутствует, сталь выпускается из печи. *Таким образом, сталь может быть определена как продукт бессемеровского или мартеновского процессов.*

Свойства стали. Бессемеровская и мартеновская сталь обычно содержит всего несколько десятых процента углерода, менее 0,1% кремния и гораздо меньшее количество фосфора и серы. Любое значительное количество последних элементов делает сталь хрупкой, сера влияет на нее в горячем состоянии, а фосфор - в холодном. Этот вид стали используется в конструкционных целях, для изготовления рельсов и почти для всех крупных стальных изделий. Он твердый, ковкий, пластичный и плавится при более низкой температуре, чем кованое железо. Ему можно придать форму, скатать в листы или отлить в формы.

Соотношение трех разновидностей железа. Будет видно, что кованое железо обычно представляет собой почти чистое железо, в то время как сталь содержит значительное количество легированных материалов, главным образом углерода, а чугун - еще больше тех же веществ. Однако невозможно отнести данный образец железа к одному из этих трех классов только на основании его химического состава. Например, низкоуглеродистая сталь может содержать меньше углерода, чем данный образец кованого железа. Реальное различие между ними заключается в процессе их изготовления. Продуктом доменной печи является чугун; продуктом пудлинговой печи - кованое железо; продуктом бессемеровского и мартеновского методов - сталь.

Инструментальная сталь. Сталь, предназначенная для изготовления режущих инструментов и аналогичных изделий, должна быть относительно свободна от кремния и фосфора, но должна содержать от 0,5 до 1,5% углерода. Процентное содержание углерода должно регулироваться в зависимости от конкретного применения стали. Сталь этого типа обычно производится небольшими партиями либо из бессемеровской, либо из мартеновской стали следующим образом.

Шихту расплавленной стали помещают в большой тигель и добавляют расчетное количество чистого углерода. Углерод растворяется в стали, и по завершении растворения металл выливается из тигля. Иногда его называют тигельной сталью.

Отпуск стали. Сталь, содержащая от 0,5 до 1,5% углерода, характеризуется свойством "выдерживать отпуск". Когда горячую сталь внезапно охлаждают, погружая ее в воду или масло, она становится очень твердой и хрупкой. При тщательном повторном нагревании этой твердой формы она постепенно становится менее хрупкой и мягче, так что, регулируя температуру, до которой сталь повторно нагревается при отпуске, можно получить практически любой уровень отпуска, требуемый для данной цели, например, для изготовления пружин или режущих инструментов.

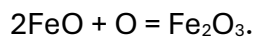
Стальные сплавы. Было обнаружено, что небольшие количества ряда различных элементов, легированных сталью, значительно улучшают ее качество для определенных целей, причем каждый элемент оказывает несколько иной эффект. Среди элементов, наиболее часто используемых в этой связи, - марганец, кремний, хром, никель, вольфрам и молибден.

Обычный метод добавления этих элементов в сталь заключается в том, чтобы сначала приготовить очень богатый сплав железа с добавляемым элементом, а затем добавить достаточное количество этого сплава в большое количество стали, чтобы довести ее до желаемого состава. Богатый сплав железа с марганцем или кремнием может быть получен непосредственно в доменной печи и называется ферромарганцем или ферросилицием. Аналогичные сплавы железа с другими упомянутыми элементами изготавливаются в электропечи путем восстановления смешанных оксидов углеродом.

Чистое железо. Идеально чистое железо получают редко, и оно не приспособлено для коммерческого использования. Это может быть получено путем восстановления чистого оксида железа в токе водорода при высокой температуре. Приготовленный таким образом, он образует черный порошок; при расплавлении он образует металл цвета белого олова, который менее легкоплавкий и более ковкий, чем кованое железо. На него легко воздействует влажный воздух.

Соединения железа. Железо отличается от изученных до сих пор металлов тем, что оно способно образовывать две серии соединений, в которых железо имеет две разные валентности. В первой серии железо является двухвалентным и образует соединения, которые по формулам и многим химическим свойствам аналогичны соответствующим соединениям цинка. Он также может действовать как трехвалентный металл и в этом состоянии образует соли, аналогичные солям алюминия. Те соединения, в которых железо двухвалентное, известны как соединения *двухвалентного* железа, в то время как те, в которых оно трехвалентное, известны как *трехвалентное*.

Оксиды железа. Железо образует несколько оксидов. Оксид железа (FeO) не встречается в природе, но может быть получен искусственно в виде черного порошка, который легко поглощает кислород, образуя оксид железа:



Оксид железа является наиболее распространенной железной рудой и встречается в больших залежах, особенно в районе озера Верхнее. Он содержится во многих разновидностях

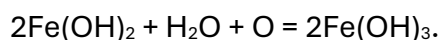
минералов, которые различаются по плотности и цвету, наиболее распространенным из которых является гематит, цвет которого варьируется от красного до почти черного. При химическом приготовлении он образует красный порошок, который используется в качестве красящего пигмента (венецианский красный) и полирующего порошка (румяна).

Магнетит имеет формулу Fe_3O_4 и представляет собой комбинацию FeO и Fe_2O_3 . Это очень ценная руда, но ее меньше, чем гематита. Иногда ее называют магнитным оксидом железа, или магнитом-магнитом, поскольку это природный магнит.

Соли двухвалентного железа. Эти соли получают растворением железа в соответствующей кислоте или, если оно нерастворимо, осаждением. Они обычно светло-зеленого цвета и хорошо кристаллизуются. В химических реакциях они очень похожи на соли магния и цинка, но отличаются от них в одном важном отношении, а именно тем, что они легко превращаются в соединения, в которых металл трехвалентный. Таким образом, хлорид железа, обработанный хлором или царской водкой, превращается в хлорид железа:



Гидроксид железа под воздействием влажного воздуха быстро превращается в гидроксид железа:

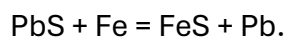


Сульфат железа (медь, зеленый купорос) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Сульфат железа - наиболее известное соединение железа. Его получают промышленным способом в качестве побочного продукта на заводах по производству стального листа. Стальные пластины очищаются путем воздействия на них разбавленной серной кислоты, и в процессе часть железа растворяется. Ликеры концентрируются, и из них выделяется зеленый купорос.

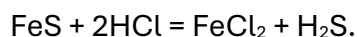
Сульфид железа (FeS). Сульфид железа иногда встречается в природе в виде золотисто-желтого кристаллического минерала. Он образуется в виде черного осадка при соединении растворимого сульфида и соли железа в растворе:



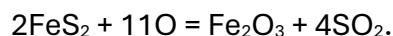
Его также можно получить в виде тяжелого темно-коричневого твердого вещества путем сплавления необходимых количеств серы и железа. Его получают как побочный продукт при металлургии свинца:



Используется в лаборатории при получении сероводородной кислоты:



дисульфид железа (*пириты*) (FeS_2). Это вещество имеет такое же отношение к сульфиду железа, как диоксид водорода к воде. Оно в изобилии встречается в природе в виде кубических кристаллов медно-желтого цвета и компактных масс. Иногда к нему применяют название "золото дурака" из-за его поверхностного сходства с драгоценным металлом. Он используется в очень больших количествах в качестве источника диоксида серы при производстве серной кислоты, поскольку он легко сгорает на воздухе, образуя оксид железа и диоксид серы:



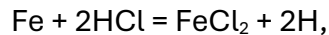
Карбонат железа (FeCO_3). Это соединение встречается в природе в виде сидерита и является ценной рудой. Оно в некоторой степени растворяется в воде, содержащей углекислый газ, так же, как и карбонат кальция, а воды, содержащие его, называются мелкозернистыми. Предполагается, что эти щелочные воды обладают определенными лечебными свойствами и составляют важный класс минеральных вод.

Соли трехвалентного железа. Соли трехвалентного железа обычно получают путем обработки подкисленного раствора соли двухвалентного железа окислителем:

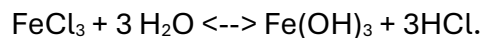


Они обычно желтого или фиолетового цвета, хорошо растворимы и, как правило, плохо кристаллизуются. При нагревании с водой в отсутствие свободной кислоты они гидролизуются даже быстрее, чем соли алюминия. Наиболее известными солями трехвалентного железа являются хлорид и сульфат.

Хлорид железа (FeCl_3). Эту соль удобнее всего получить, растворив железо в соляной кислоте и затем пропустив в раствор хлор:



При нагревании чистой соли с водой она частично гидролизуется:



Однако это обратимая реакция, и поэтому гидролиз можно предотвратить, предварительно добавив значительное количество растворимого продукта реакции, а именно соляной кислоты.

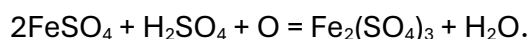
Сульфат железа ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Это соединение может быть получено путем обработки кислотного раствора зеленого купороса окислителем. Его трудно кристаллизовать и трудно получить в чистом виде. При добавлении сульфата щелочи в надлежащем количестве к сульфату железа в растворе образуются железные квасцы, которые легко получить в виде крупных кристаллов.

Наиболее известные железные квасцы имеют формулы $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Они обычно используются, когда требуется чистая соль трехвалентного железа.

Гидроксид железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). При обработке растворов солей трехвалентного железа гидроксидом аммония образуется гидроксид трехвалентного железа в виде ржаво-красного осадка, нерастворимого в воде.

Цианиды железа. Известно большое количество сложных цианидов, содержащих железо, наиболее важными из которых являются ферроцианид калия, или желтый пруссат калия ($\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$), и феррицианид калия, или красный пруссат калия ($\text{K}_3\text{FeC}_6\text{N}_6$). Эти соединения представляют собой калиевые соли комплексных кислот формул $\text{H}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$ and $\text{H}_3\text{FeC}_6\text{N}_6$.

Окисление солей двухвалентного железа. Только что было показано, что при обработке соли двухвалентного железа окислителем в присутствии свободной кислоты образуется соль трехвалентного железа:

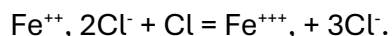


В этой реакции расходуется кислород, и валентность железа изменяется с 2 на 3. То же уравнение можно записать



Ионы водорода были окислены до воды, при этом заряд каждого иона железа был увеличен с 2 до 3.

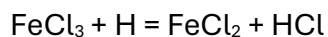
Аналогичным образом можно записать превращение хлорида железа в хлорид железа



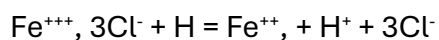
Здесь снова валентность железа и заряд иона железа были увеличены с 2 до 3, хотя кислород в реакцию не вступил. Однако, как правило, изменения такого рода вызываются использованием окислителя и называются окислениями.

Термин "окисление" применяется ко всем реакциям, в которых увеличивается валентность металла соединения, или, другими словами, ко всем реакциям, в которых увеличивается заряд катиона.

Восстановление солей трехвалентного железа. Изменения, происходящие при превращении соли трехвалентного железа в соль, обратную только что описанную. Это видно из уравнения



В этой реакции валентность железа была изменена с 3 на 2. То же уравнение может быть записано



Видно, что заряд ионов железа уменьшился с 3 до 2. Поскольку эти изменения обратны только что рассмотренным изменениям окисления, они называются реакциями восстановления. Термин "восстановление" применяется ко всем процессам, при которых валентность металла соединения уменьшается, или, другими словами, ко всем процессам, при которых уменьшается заряд катионов.

НИКЕЛЬ И КОБАЛЬТ

Эти элементы встречаются в природе редко, обычно в сочетании с мышьяком или с мышьяком и серой. Оба элемента были обнаружены в свободном состоянии в метеоритах. Подобно железу, они образуют два ряда соединений, но соли, соответствующие солям двухвалентного железа, являются наиболее распространенными, а соли, соответствующие солям трехвалентного железа, трудно получить. Таким образом, мы имеем хлориды $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; сульфаты $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; нитраты $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Никель в основном используется в качестве сплава с другими металлами. Сплавленный с медью, он образует металлическую монету, из которой изготавливаются пятицентовые монеты, с медью и цинком образует немецкое серебро, а при добавлении к стали в небольших количествах образуется никелевая сталь, которая для определенных целей намного превосходит обычную сталь. При нанесении методом электролиза на поверхность других металлов, таких как железо, он образует покрытие, которое хорошо полируется и защищает металл от ржавчины, при этом никель не подвергается воздействию влажного воздуха. Соли никеля обычно зеленого цвета.

Соединения кобальта, сплавленные со стеклом, придают ему интенсивный синий цвет. В порошкообразном виде такое стекло иногда используется в качестве пигмента, называемого смальтой. Соли кобальта, содержащие кристаллизационную воду, обычно имеют вишнево-красный цвет; при обезвоживании они становятся синими.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Почему при производстве чугуна воздух нагревается перед подачей в печь?
2. Напишите уравнения, показывающие, как каждое из следующих соединений железа может быть получено из самого металла: хлорид железа, гидроксид железа, сульфат железа, сульфид железа, карбонат железа, хлорид железа, сульфат железа, гидроксид железа.
3. Учтите тот факт, что раствор карбоната натрия при добавлении к раствору соли трехвалентного железа осаждает гидроксид, а не карбонат.
4. Рассчитайте процентное содержание железа в каждой из распространенных железных руд.
5. Анализ показал, что в одной тонне стали, полученной бессемеровским способом, содержится 0,2% углерода. Каков минимальный вес углерода, который необходимо добавить для того, чтобы сталь могла пройти закалку?

ГЛАВА XXVIII

МЕДЬ, РТУТЬ И СЕРЕБРО

					ФОРМУЛЫ ОКСИДОВ	
	СИМВОЛ	АТОМНЫЙ ВЕС	ПЛОТНОСТЬ	ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ	"наши"	"ic"
Медь	Cu	63.6	8.89	1084°	Cu ₂ O	KyO
Ртуть	Hg	13,596	-39,5°	Hg	2 ₀ HgO	Серебра
Ag	107,93	.	10,5	960°	Ag ₂ O	назад

Семейство. Обратившись к периодическому расположению элементов (стр. 168), можно увидеть, что ртуть не входит в одно семейство с медью и серебром. Однако, поскольку металлургия трех элементов настолько схожа и поскольку они так близко похожи друг на друга по химическим свойствам, удобно классифицировать их вместе для изучения.

1. *Возникновение.* Эти три элемента встречаются в природе в некоторой степени в свободном состоянии, но обычно встречаются в виде сульфидов. Их руду легко измельчить.

2. *Свойства.* Они представляют собой тяжелые металлы с высоким блеском и являются особенно хорошими проводниками тепла и электричества. Они не очень активны химически. Ни соляная, ни разбавленная серная кислота не оказывают на них сколько-нибудь заметного действия. Концентрированная серная кислота воздействует на все три, образуя сульфаты металлов и выделяя диоксид серы, в то время как азотная кислота, как разбавленная, так и концентрированная, превращает их в нитраты с выделением оксидов азота.

3. *Два ряда солей.* Медь и ртуть образуют оксиды типов M₂O и MO, а также два ряда солей. В одной серии металлы являются одновалентными, а соли имеют формулы, аналогичные формулам солей натрия. Они называются солями меди и ртути. В другой серии металлы двухвалентны и по формулам напоминают соли магния. Они называются солями меди и ртути. Серебро образует только один ряд солей, всегда являясь одновалентным металлом.

МЕДЬ

Возникновение. Элемент медь использовался для различных целей с самых ранних дней истории. В природе он часто встречается в металлическом состоянии, большие массы его встречаются в чистом виде в районе озера Верхнее и в других местах в меньших количествах. Наиболее ценными рудами являются следующие:

Cuprite	Cu ₂ O.
Халькоцит	Cu ₂ S.
Халькопирит	CuFeS ₂ .
Борнит	Cu ₃ FeS ₃ .

Малахит	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.
Азурит	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Металлургия меди. Руды, содержащие мало серы или вообще не содержащие ее, легко восстанавливаются. Сначала их измельчают и смывают землистые примеси. Затем концентрированную руду смешивают с углеродом и нагревают в печи, получая металлическую медь в результате восстановления оксида меди горячим углеродом.

Металлургия сульфидных руд. Большая часть меди, используемой в торговле, производится из халькопирита и борнита, и эти руды более сложны в обработке. Сначала они обжариваются на воздухе, при такой обработке большая часть серы сжигается до диоксида серы. Затем обжаренную руду плавят в небольшой доменной печи или в открытой, например, в печи для формования пудлингов. При плавке часть железа соединяется с кремнеземом, образуя шлак силиката железа. Продукт, называемый сырым штейном, содержит около 50% меди вместе с серой и железом. Дальнейшая очистка обычно осуществляется с помощью процесса, очень похожего на бессемеровский процесс получения стали. Конвертер футеруют кремнеземом, и в него вводят шихту штейна из плавильной печи вместе с песком, а в массу вдувают воздух. Таким образом, сера практически вся выгорает на воздухе, а оставшееся железо соединяется с кремнеземом и превращается в шлак. Медь выливается из конвертера и формуется в анодные пластины для рафинирования.

Рафинирование меди. Нечистую медь очищают электролизом. Большая его пластина, служащая анодом, подвешена в резервуаре напротив тонкой пластины из чистой меди, которая является катодом. Резервуар заполняется раствором медного купороса и серной кислоты, которые служат в качестве электролита. Ток от динамо-машины проходит от анода к катоду, и медь, растворяясь на аноде, осаждается на катоде в чистом виде, в то время как примеси скапливаются на дне резервуара. Электролитическая медь является одним из самых чистых промышленных металлов и очень близка к чистой меди.

Извлечение золота и серебра. Золото и серебро часто присутствуют в небольших количествах в медных рудах, и при электролитическом рафинировании эти металлы скапливаются в илистом осадке на дне резервуара. Время от времени грязь тщательно обрабатывается, и из нее извлекаются драгоценные металлы. Таким образом получается удивительное количество золота и серебра.

Свойства меди. Медь - довольно тяжелый металл плотностью 8,9 и имеет характерный красноватый цвет. Он довольно мягкий и очень податливый, пластичный и эластичный, но в то же время прочный; он плавится при температуре 1084 °. Как проводник тепла и электрической энергии он уступает только серебру.

Соляная кислота, разбавленная серная кислота и плавленые щелочи почти не действуют на него; азотная кислота и горячая концентрированная серная кислота, однако, легко растворяют его. Во влажном воздухе он медленно покрывается тонким слоем зеленого основного карбоната; при нагревании на воздухе он легко окисляется до черного оксида меди (CuO).

Применение. Медь широко используется в электрических целях, для крыш и карнизов, для обшивки днища судов и для изготовления сплавов. В следующей таблице указан состав некоторых из этих сплавов:

СОСТАВ СПЛАВОВ МЕДИ В ПРОЦЕНТАХ

Алюминиевая бронза	медь (от 90 до 97%), алюминий (от 3 до 10%).
Латунь	медь (от 63 до 73%), цинк (от 27 до 37%).
Бронза	медь (от 70 до 95%), цинк (от 1 до 25%), олово (от 1 до 18%).
Немецкое серебро	медь (от 56 до 60%), цинк (20%), никель (от 20 до 25%).
Золотая монета	медь (10%), золото (90%).
Оружейный металл	медь (90%), олово (10%).
Никелевая монета	медь (75%), никель (25%),
Серебряная монета	медь (10%), серебро (90%).

Электротипирование. Материал часто печатается с электротипных пластин, которые готовятся следующим образом. Материал набирается типографским способом, и воск плотно прижимается к его лицевой стороне до получения четкого оттиска. Оттиснутая сторона воска покрывается графитом, и оттиск делается катодом в электролизере, содержащем соль меди в растворе. При подключении к току медь наносится в виде тонкого листа на буквы из воска, а при отсоединении получается точная копия шрифта, причем нижняя часть букв является поллой. Лист укрепляется путем заливки на нижнюю поверхность соответствующего количества расплавленного металла (используется технический свинец). Упрочненный таким образом лист затем используется в печати.

Два ряда соединений меди. Медь, как и железо, образует два ряда соединений: в медистых соединениях она одновалентна; в медных - двухвалентна. Соли меди гораздо более распространены из двух, поскольку соли меди легко переходят в медь при окислении.

Соединения меди. Наиболее важным соединением меди является оксид (Cu_2O), который встречается в природе в виде рубиновой меди или куприта. Это ярко-красное вещество, которое можно легко приготовить, нагревая медь до высокой температуры при ограниченном количестве воздуха. Его используют для придания стеклу рубинового цвета.

Обрабатывая оксид меди различными кислотами, можно получить ряд солей меди. Многие из них нерастворимы в воде, наиболее известным является хлорид (CuCl). При суспендировании в разбавленной соляной кислоте он превращается в хлорид меди, при этом кислород, участвующий в реакции, поглощается из воздуха:



Соединения меди. Соли меди легко получить растворением оксида меди в кислотах или, если он нерастворим, осаждением. Большинство из них синего или зеленого цвета, а растворимые хорошо кристаллизуются. Поскольку они гораздо более известны, чем соли меди, их часто называют просто солями меди.

Оксид меди (CuO). Это черное нерастворимое вещество, получаемое при нагревании меди с избытком воздуха или при воспламенении гидроксида или нитрата. Используется в качестве окислителя.

Гидроксид меди ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). Гидроксид, полученный путем обработки раствора соли меди гидроксидом натрия, представляет собой светло-голубое нерастворимое вещество, которое легко теряет воду и превращается в оксид. Тепло, приложенное к жидкости, содержащей взвешенный в ней гидроксид, служит для осуществления реакции, представленной уравнением

$$\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}.$$

Сульфат меди (*синий купорос*) ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Это вещество, называемое синим купоросом или голубым камнем, получают в качестве побочного продукта в ряде процессов и производят в очень больших количествах. Она образует крупные синие кристаллы, которые при нагревании теряют воду и крошатся в белый порошок. Соль находит множество применений, особенно в электротипировании и при изготовлении электрических батарей.

Сульфид меди (CuS). Нерастворимый черный сульфид (CuS) легко получают действием сероводородной кислоты на раствор соли меди:



Нерастворим в воде и разбавленных кислотах.

МЕРКУРИЙ

Возникновение. Ртуть встречается в природе главным образом в виде сульфида (HgS), называемого киноварью, и в виде металлических шариков, заключенных в киноварь. Ртутные рудники Испании давно известны, следующим по величине производителем является Калифорния.

Металлургия. Ртуть - летучий металл, который имеет лишь небольшое сродство к кислороду. Сера, с другой стороны, легко соединяется с кислородом. Эти факты делают металлургию ртути очень простой. Измельченная руда, смешанная с небольшим количеством углерода для уменьшения возможного образования оксидов или сульфатов, обжаривается в потоке воздуха. Сера сгорает до диоксида серы, в то время как ртуть превращается в пар и конденсируется в ряде конденсационных емкостей. Металл очищается дистилляцией.

Свойства. Ртуть представляет собой тяжелую серебристую жидкость плотностью 13,596. Он кипит при температуре 357° и затвердевает при $-39,5^\circ$. В нем растворяются в небольших количествах многие металлы, образуя жидкие сплавы, в то время как в больших количествах образуются твердые сплавы. Сплавы ртути называются амальгамами.

По отношению к кислотам ртуть ведет себя очень похоже на медь; на нее легко воздействуют азотная и горячая концентрированная серная кислоты, в то время как холодные серная и соляная кислоты на нее не действуют.

Использует. Ртуть широко используется в конструкции научных приборов, таких как термометр и барометр, а также в качестве жидкости для сбора газов, растворимых в воде. Готовность, с

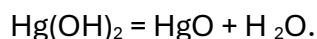
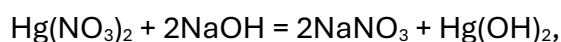
которой он сплавляется с серебром и золотом, делает его очень полезным при извлечении этих элементов.

Соединения ртути. Как и медь, ртуть образует два ряда соединений: ртутное, примером которого является хлорид ртути (HgCl); и ртутное, представленное хлоридом ртути (HgCl₂).

Оксид ртути (HgO). Оксид ртути может быть получен либо в виде кирпично-красного, либо в виде желтого вещества. При тщательном нагревании нитрата ртути образуется красная модификация в соответствии с уравнением

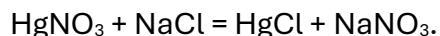


Желтую модификацию получают путем добавления раствора соли ртути к раствору гидроксида натрия или калия:



При нагревании оксид темнеет, пока не становится почти черным; при более высокой температуре он разлагается на ртуть и кислород. Именно в результате этой реакции был открыт кислород.

Хлористая ртуть (каломель) (HgCl). Будучи нерастворимым, хлорид ртути выпадает в осадок в виде твердого вещества белого цвета при добавлении растворимого хлорида к раствору нитрата ртути:



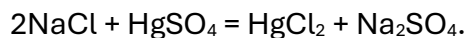
В промышленных масштабах его изготавливают путем нагревания смеси хлористой ртути и ртутного спирта. Под воздействием света он медленно превращается в хлорид ртути и ртуть:



Поэтому он защищен от света с помощью цветных флаконов. Используется в медицине.

Большинство солей ртути нерастворимы в воде, основной растворимой является нитрат, который образуется при воздействии холодной разбавленной азотной кислоты на ртуть.

Хлорид ртути (сублимат, вызывающий коррозию) (HgCl₂). Это вещество может быть получено растворением оксида ртути в соляной кислоте. В промышленных масштабах его получают возгонкой смеси поваренной соли и сульфата ртути:



Хлорид ртути, будучи легколетучим, испаряется и снова конденсируется в охлаждаемых сосудах. Как и хлорид ртути, это белое твердое вещество, но отличается от него тем, что растворимо в воде. Он чрезвычайно ядовит и в разбавленных растворах используется как антисептик при перевязке ран.

Сульфид ртути (HgS). В виде киновари это вещество образует основное природное соединение ртути, встречающееся в красных кристаллических массах. При пропускании сероводородной кислоты в раствор ртутной соли она выпадает в осадок в виде черного порошка, нерастворимого в воде и кислотах. Другими способами его можно получить в виде ярко-красного порошка, известного как киноварь, который используется в качестве пигмента в тонких красках.

Йодиды ртути. Если раствор йодида калия добавить к растворам ртутной кислоты и ртутьсодержащей соли соответственно, соответствующие йодиды выпадают в осадок. Йодид ртути является более важным из двух, и приготовленный выше красный порошок меняет цвет на желтый при нагревании до 150° . Желтая форма при охлаждении снова становится красной, или это можно сделать, потерев ее лезвием ножа или каким-либо другим твердым предметом.

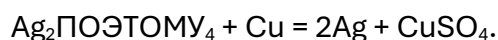
СЕРЕБРО

Возникновение. Серебро содержится в небольших количествах в несвязанном состоянии; однако обычно оно встречается в сочетании с серой либо в виде сульфида (Ag_2S), либо в виде небольшого компонента других сульфидов, особенно свинца и меди. Он также встречается в сплаве с золотом.

Металлургия. Процесс Паркса. Серебро обычно выплавляют в соединении со свинцом. Руды перерабатывают вместе, как описано в разделе "Свинец", и свинец и серебро получают в виде сплава, причем серебро присутствует в небольшом количестве. Сплав расплавляется и в него добавляется металлический цинк. Цинк сплавляется с серебром, но не со свинцом, и обнаружено, что серебро выходит из свинца и в виде сплава с цинком образует на свинце корочку, которая снимается. Эта корка, которая, конечно же, содержит прилипший к ней свинец, частично расплавляется, и большая часть свинца стекает. Цинк удаляют дистилляцией, а остаток плавят на открытом огне в потоке воздуха; таким образом, цинк и свинец, оставшиеся с серебром, превращаются в оксиды, а серебро остается неизменным.

Процесс объединения. В некоторых населенных пунктах используется старый процесс объединения. Серебряную руду обрабатывают обычной солью и соединениями железа, в результате чего серебро сначала превращается в хлорид, а затем в металлическое серебро. Затем добавляют ртуть и тщательно перемешивают с массой, образуя амальгаму с серебром. Через несколько дней землистые материалы вымываются и извлекается более тяжелая амальгама. Ртуть отгоняется, а серебро остается в нечистом виде.

Рафинирование серебра. Серебро, полученное любым из вышеперечисленных способов, все еще может содержать медь, золото и железо и очищается путем "разделения" серной кислотой. Металл нагревают с сильной серной кислотой, которая растворяет присутствующие серебро, медь и железо, но не золото. В растворе сульфата серебра подвешивают полученные таким образом медные пластины, на которых выпадает чистое серебро, при этом медь переходит в раствор в виде сульфата, как показано в уравнении



Раствор, полученный в качестве побочного продукта в этом процессе, дает большую часть коммерческого синего купороса. Серебро также рафинируют электролитическими методами, аналогичными тем, которые используются при рафинировании меди.

Свойства серебра. Серебро - тяжелый, довольно мягкий металл белого цвета, очень пластичный и ковкий, способный хорошо полироваться. Он превосходит все другие металлы как проводник тепла и электричества, но слишком дорог, чтобы найти широкое применение в таких целях. Он плавится при температуре немного ниже, чем медь (961 °). Он легко сплавляется с другими тяжелыми металлами, и когда он используется для чеканки монет, с ним почти всегда плавят небольшое количество меди — от 8 до 10% — для придания ему твердости.

На него не воздействуют вода или воздух, но он быстро тускнеет при контакте с соединениями серы, со временем становясь совершенно черным. Соляная кислота и плавленые щелочи на него не действуют, но азотная кислота и горячая концентрированная серная кислота растворяют его с легкостью.

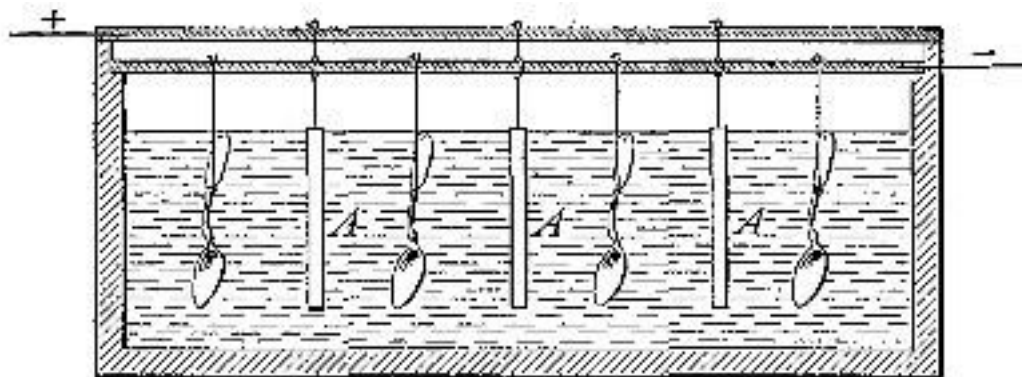


Рис. 88

Нанесение гальванических покрытий. Поскольку серебро не подвергается воздействию воды или воздуха и имеет приятный внешний вид, его используют для покрытия различных изделий из более дешевых металлов. Говорят, что такие изделия посеребрены. Процесс, с помощью которого это делается, называется гальванопокрытием. Выполняется он следующим образом: предмет, на который наносится покрытие (например, ложка), прикрепляется к проволоке и опускается в раствор соли серебра. Электрическое соединение выполнено таким образом, что изделие, на которое наносится покрытие, служит катодом, в то время как анод состоит из одной или нескольких пластин серебра (рис. 88, А). При пропускании тока через электролит серебро растворяется на анодной пластине и осаждается на катоде в виде плотно прилегающего слоя. При надлежащей замене электролита и анодной пластины предметы могут быть покрыты золотом и другими металлами.

Соединения серебра. Серебро образует два оксида, но только один ряд солей, а именно тот, который соответствует сериям ртути и меди.

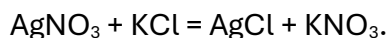
Нитрат серебра (лунный каустик) (AgNO_3). Эту соль легко приготовить, растворив серебро в азотной кислоте и выпарив полученный раствор. Она кристаллизуется в виде плоских пластин, и при осторожном нагревании может быть расплавлена без разложения. В виде палочек его

называют лунным каустиком, поскольку он оказывает очень разъедающее действие на плоть и иногда используется в хирургии для выжигания аномальных наростов.

Алхимики обозначали металлы названиями небесных тел. Луна (luna) была символом серебра; отсюда и название "лунный каустик".

Сульфид серебра (Ag_2S). Это встречается в природе и составляет одну из основных руд серебра. Его можно получить в виде твердого вещества черного цвета, пропустив сероводородную кислоту через раствор нитрата серебра.

Соединения серебра с галогенами. Хлорид, бромид и йодид серебра нерастворимы в воде и кислотах и поэтому выпадают в осадок при соединении растворимой соли галогена с нитратом серебра:



Они примечательны тем, что очень чувствительны к действию света, претерпевая изменение цвета и химического состава под воздействием солнечных лучей, особенно при контакте с органическими веществами, такими как желатин.

Фотография. Искусство фотографии основано на том факте, что свет воздействует на галогеновые соединения серебра, особенно в присутствии органических веществ. С химической точки зрения задействованные процессы могут быть описаны в двух разделах: (1) подготовка негатива; (2) подготовка оттиска.

1. Подготовка негатива. Пластинка, используемая при изготовлении негатива, изготавливается путем нанесения тонкого слоя желатина, в котором суспендирован бромид серебра (иногда добавляется также йодид серебра), на стеклянную пластинку или целлулоидную пленку и предоставления ему высохнуть. Когда подготовленную таким образом пластинку помещают в камеру и фокусируют на ней изображение какого-либо объекта, соль серебра претерпевает изменение, пропорциональное в каждой точке интенсивности падающего на нее света. Таким образом, на пластинке создается изображение сфотографированного объекта, которое, однако, невидимо и поэтому называется "скрытым". Это может быть сделано видимым в процессе разработки.

Для проявления изображения экспонируемую пластинку погружают в раствор какого-либо восстановителя, называемого проявителем. Проявитель уменьшает количество той части соли серебра, на которую воздействовал свет, осаждавая ее в виде черного металлического серебра, которое плотно прилегает к пластине.

Теперь необходимо удалить с пластины неповрежденную соль серебра, на которую проявитель не оказывает никакого действия. Это делается путем погружения пластины в раствор тиосульфата натрия (хуро). После растворения соли серебра пластину промывают водой и сушат. Подготовленная таким образом пластинка называется негативом, потому что это изображение сфотографированного объекта с точно перевернутым освещением. Это называется фиксацией негатива.

2. Подготовка оттиска. Оттиск производится на бумаге, которая подготавливается тем же способом, что и негативная пластина. Негатив помещается на эту бумагу и выставляется на свет

таким образом, чтобы свет проходил через негатив, прежде чем упасть на бумагу. Если бумага покрыта хлоридом серебра, получается видимое изображение, и в этом случае проявитель не требуется. Таким образом изготавливаются корректуры. Для придания им стойкости неизменный хлорид серебра необходимо растворить тиосульфатом натрия. Затем отпечаток тонируют, погружая его в раствор солей золота или платины. Серебро на отпечатке переходит в раствор, а его место занимает золото или платина. Эти металлы придают принту характерный цвет или тон: золото делает его красновато-коричневым, в то время как платина придает ему серо-стальной оттенок. Если при изготовлении оттиска используется бумага с бромистым серебром, получается скрытое изображение, которое необходимо проявить, как и в случае с самим негативом. Бромид серебра гораздо более чувствителен, чем хлорид, так что печать может производиться при искусственном освещении. Поскольку самые темные места на негативе отсекают больше всего света, очевидно, что освещение отпечатка будет противоположным освещению негатива и, следовательно, будет соответствовать освещению сфотографированного объекта. Поэтому отпечаток называется положительным.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Учитывайте тот факт, что медь использовалась так долго.
2. Напишите уравнения действия концентрированных серной и азотной кислот на металлы этого семейства.
3. Как бы вы объяснили тот факт, что обычный медный купорос слабокислый по сравнению с лакмусовой бумажкой?
4. Сравните действие тепла на нитрат меди и нитрат ртути.
5. Укажите причины, по которым ртуть пригодна для использования в термометрах и барометрах.
6. Как вы могли бы отличить хлористую ртуть от хлористоводородной?
7. Напишите уравнения для получения ртутной кислоты и иодидов ртути.
8. Как бы вы объяснили тот факт, что растворы различных солей металла обычно имеют одинаковый цвет?
9. Необработанное серебро обычно содержит железо и свинец. Что стало бы с этими металлами при очистке серной кислотой?
10. Как в процессе амальгамирования для извлечения серебра хлорид железа преобразует хлорид серебра в серебро? Напишите уравнение. Почему сульфид серебра сначала превращается в хлорид серебра?
11. Какие примеси вы ожидаете обнаружить в медном купоросе, полученном при рафинировании серебра?
12. Как можно получить чистый хлорид серебра из серебряной монеты?
13. Нитрат ртути и нитрат серебра представляют собой твердые вещества белого цвета, растворимые в воде. Как вы могли бы провести между ними различие?

14. Объясните тот факт, что сернистая вода делает серебряную монету черной; также тот факт, что серебряная ложка чернеет от продуктов (например, яиц), содержащих серу.

15. При добавлении раствора нитрата серебра к раствору хлората калия осадок не образуется. Как вы объясняете тот факт, что осадок хлорида серебра не образуется?

ГЛАВА XXIX

ОЛОВО И СВИНЕЦ

	ОБОЗНАЧЕНИЕ	АТОМНЫЙ ВЕС	ПЛОТНОСТЬ	ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ	ОБЫЧНЫХ ОКСИДОВ
олова	Sn	119,0	7,35	235°	SnO SnO ₂
свинца	Pb	206,9	11,38	327°	PbO Pb ₃ O ₄ PbO ₂

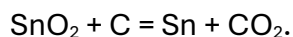
Семья. Олово и свинец вместе с кремнием и германием образуют семейство в ЧЕТВЕРТОЙ группе периодической системы Менделеева. Кремний обсуждался наряду с неметаллами, в то время как германий, из-за его редкости, нуждается только в упоминании.

Другое семейство группы IV включает углерод, уже описанный, и ряд редких элементов.

ЖЕСТЬ

Возникновение. Олово встречается в природе в основном в виде оксида (SnO₂), называемого касситеритом или оловянным камнем. Наиболее известными рудниками являются рудники Корнуолла в Англии, а также Малайского полуострова и островов Ост-Индии; в небольших количествах оловянный камень встречается во многих других местностях.

Металлургия. Metallургия олова очень проста. Руду, отделенную, насколько это возможно, от землянистых материалов, смешивают с углеродом и нагревают в печи, при этом восстановление происходит легко. Уравнение имеет вид

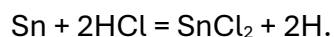


Металл часто очищают путем осторожного нагревания до тех пор, пока он частично не расплавится; чистое олово плавится первым и может быть очищено от примесей.

Свойства. Чистое олово, называемое блочным оловом, представляет собой мягкий белый металл с серебристым внешним видом и блеском; оно легко плавится (235 °) и несколько легче меди, имея плотность 7,3. Он довольно пластичен, и его можно раскатать в очень тонкие листы, образуя оловянную фольгу; однако большая часть оловянной фольги содержит много свинца.

В обычных условиях он практически не подвергается воздействию воздуха или влаги, но при высокой температуре сгорает на воздухе, образуя оксид SnO₂. Разбавленные кислоты на него не

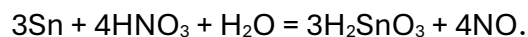
действуют, но концентрированные кислоты легко на него воздействуют. Концентрированная соляная кислота превращает его в хлорид



При взаимодействии с серной кислотой образуются сульфат олова и диоксид серы:



Концентрированная азотная кислота окисляет его, образуя белое нерастворимое соединение формулы H_2SnO_3 , называемое метастанновой кислотой:

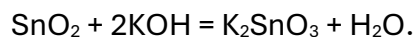


Применение олова. Большое количество олова перерабатывается в жестяную пластину путем погружения тонких стальных листов в расплавленный металл. Благодаря тому, что олово устойчиво к действию воздуха и разбавленных кислот, жестяная плита используется многими способами, например, для кровли, а также при изготовлении жестяных банок, посуды для приготовления пищи и подобных изделий.

Многие полезные сплавы содержат олово, некоторые из которых упоминались в связи с медью. Когда олово сплавляют с другими металлами с низкой температурой плавления, образуются мягкие, легко расплавляющиеся сплавы, которые используются для подшипников трения в машинах; олово, сурьма, свинец и висмут являются основными составляющими этих сплавов. Оловянный и мягкий припой представляют собой сплавы олова и свинца.

Соединения олова. Олово образует два ряда соединений: олово, в котором олово двухвалентное, как показано в соединениях SnO , SnS , SnCl_2 ; олово, в котором оно четырехвалентное, как показано в соединениях SnO_2 , SnS_2 . Существует также кислота, H_2SnO_3 , называемая оловянной кислотой, которая образует ряд солей, называемых станнатами. Хотя эта кислота имеет тот же состав, что и метастанновая кислота, они сильно отличаются по своим химическим свойствам. Это различие, вероятно, связано с различным расположением атомов в молекулах этих двух веществ. Необходимо упомянуть лишь несколько соединений олова.

Оксид олова (SnO_2). Оксид олова представляет интерес, поскольку он является основным соединением олова, встречающимся в природе. Иногда он встречается в виде кристаллов большого размера, но при получении в лаборатории представляет собой белый порошок. При соединении с гидроксидом калия он образует станнат калия, действующий очень похоже на диоксид кремния:

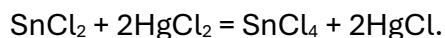


Хлориды олова. Хлорид олова получают растворением олова в концентрированной соляной кислоте и выпариванием раствора до кристаллизации. Полученные кристаллы имеют состав $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и известны как кристаллы олова. При обработке раствора хлорида олова царской водкой образуется хлорид олова:

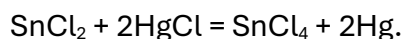


Соль, которая кристаллизуется из такого раствора, имеет состав $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и коммерчески известна как оксимуриат олова. Если металлическое олово нагревают в токе сухого хлора, безводный хлорид (SnCl_4) получается в виде тяжелой бесцветной жидкости, которая сильно испаряется при контакте с воздухом.

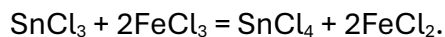
Легкость, с которой хлорид олова поглощает хлор с образованием хлорида олова, делает его хорошим восстановителем во многих реакциях, заменяя более высокие хлориды металлов на более низкие. Таким образом, хлорид ртути превращается в хлорид ртути:



Если хлорида олова в избытке, реакция может пойти дальше, образуя металлическую ртуть:



Хлорид железа аналогичным образом восстанавливается до хлорида железа:

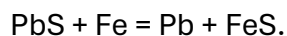


Хлориды олова, а также щелочные станнаты широко используются в качестве протравы в процессах крашения. Гидроксиды олова и свободная оловянная кислота, которые легко высвобождаются из этих соединений, обладают в очень значительной степени способностью закреплять красители на волокнах, как описано в разделе "Алюминий".

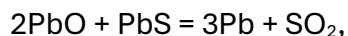
СВИНЕЦ

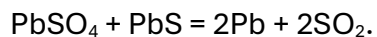
Возникновение. Свинец встречается в природе в основном в виде сульфида (PbS), называемого галенитом; в гораздо меньшей степени он встречается в виде карбоната, сульфата, хромата и в нескольких других формах. Практически весь коммерческий свинец производится из галенита, при этом используются два основных метода металлургии.

Металлургия. 1. Сульфид расплавляется с железным ломом, когда образуются сульфид железа и металлический свинец; жидкий свинец, будучи более тяжелым, опускается на дно сосуда и может быть удален:



2. Сульфид обжаривается на воздухе до тех пор, пока часть его не превратится в оксид и сульфат. Затем подачу воздуха прекращают и нагревание продолжают, при этом происходят реакции, указанные в следующих уравнениях:





Полученный таким образом свинец обычно содержит небольшое количество серебра, мышьяка, сурьмы, меди и других металлов. Серебро удаляется по методу Паркса, как описано в разделе серебро, а другие металлы - различными способами. Коммерческий свинец - один из самых чистых товарных металлов, содержащий, как правило, всего несколько десятых процента примесей.

Свойства. Свинец - это тяжелый металл (ден. = 11,33), который имеет яркий серебристый блеск на свежесрезанной поверхности, но вскоре тускнеет до тусклого серо-голубого цвета. Он мягкий, легко плавится (плавится при 327 °) и довольно податливый, но обладает небольшой вязкостью.

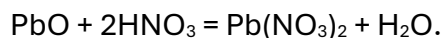
При обычных условиях кислород воздуха не воздействует на него в значительной степени, но при высокой температуре превращается в оксид. За исключением соляной и серной кислот, большинство кислот, даже очень слабых, воздействуют на него, образуя растворимые соли свинца. Горячие концентрированные соляная и серная кислоты также воздействуют на него в незначительной степени.

Применение. Свинец используется при производстве свинцовых труб и в больших аккумуляторных батареях. В виде листового свинца он используется при облицовке камер сернокислотных заводов и при приготовлении красочных пигментов. Широко используются некоторые сплавы свинца, такие как припой и олово (свинец и олово), дробь (свинец и мышьяк) и мягкие металлы, содержащие свинец. Тип металла состоит из свинца, сурьмы и иногда олова. Соединения свинца образуют несколько важных пигментов.

Соединения свинца. Почти во всех его соединениях свинец имеет валентность 2, но некоторые, соответствующие соединениям олова, имеют валентность 4.

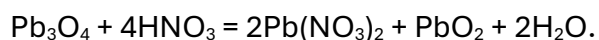
Оксиды свинца. Свинец образует ряд оксидов, наиболее важными из которых являются марганец, свинцовый красный или сурик, а также перекись свинца.

1. *Незначительный (PbO).* Этот оксид образуется при окислении свинца при довольно низкой температуре и получается как побочный продукт при рафинировании серебра. Это бледно-желтый порошок, который имеет ряд коммерческих применений. Легко растворим в азотной кислоте:



2. *Красный свинец, или сурик (Pb₃O₄).* Сурик получают путем нагревания свинца (или лития) до высокой температуры на воздухе. Это тяжелый порошок красивого красного цвета, широко используемый в качестве пигмента.

3. *Перекись свинца (PbO₂).* Это остается в виде осадка при нагревании сурика с азотной кислотой:



Это коричневый порошок, который легко отдает часть своего кислорода и, подобно диоксиду марганца и диоксиду бария, является хорошим окислителем.

Растворимые соли свинца. Растворимые соли свинца могут быть получены путем растворения лития в кислотах. Ацетат свинца ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), называемый сахаром свинца, и нитрат свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) являются наиболее известными примерами. Пока они являются твердыми кристаллическими веществами и ядовиты по своему характеру.

Нерастворимые соли свинца; карбонат свинца. В то время как обычный карбонат свинца (PbCO_3) в некоторой степени встречается в природе и может быть получен в лаборатории, основные карбонаты различного состава получить гораздо проще. Один из простейших из них имеет состав $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Смесь таких карбонатов называется свинцовыми белилами. Их получают в больших масштабах в качестве красочного пигмента и основы для красок, которые должны быть окрашены другими веществами.

Свинцовые белила. Свинцовые белила - это аморфное белое вещество, которое при смешивании с маслом обладает большой кроющей способностью, то есть растекается ровной воскообразной пленкой, без разводов и комков, и покрывает всю поверхность, на которую наносится. Его недостаток как пигмента заключается в том, что он постепенно чернеет под воздействием соединений серы, которые часто присутствуют в воздухе, образуя черный сульфид свинца (PbS).

Техническая подготовка свинцовых белил. При получении свинцовых белил используются различные методы, но основным по-прежнему остается старый, известный как голландский процесс. В этом процессе используются глиняные горшки высотой около десяти дюймов и формы, показанной на рис. 89. На дно *A* помещается 3%-ный раствор уксусной кислоты (уксус очень хорошо подходит для этой цели). Пространство над ним заполнено тонкими перфорированными круглыми кусочками свинца, поддерживаемыми фланцем *B* горшка. Эти горшки ставят близко друг к другу на подстилку из коричневой коры на полу помещения, известного как комната для коррозии. Их накрывают досками, на которые кладут коричневую кору, а на нее ставят еще один ряд горшков. Таким образом заполняется помещение. Свинцовые белила образуются из паров уксусной кислоты вместе с углекислым газом, выделяющимся при ферментации коричневой коры, действующей на свинец. Для завершения процесса требуется около трех месяцев.

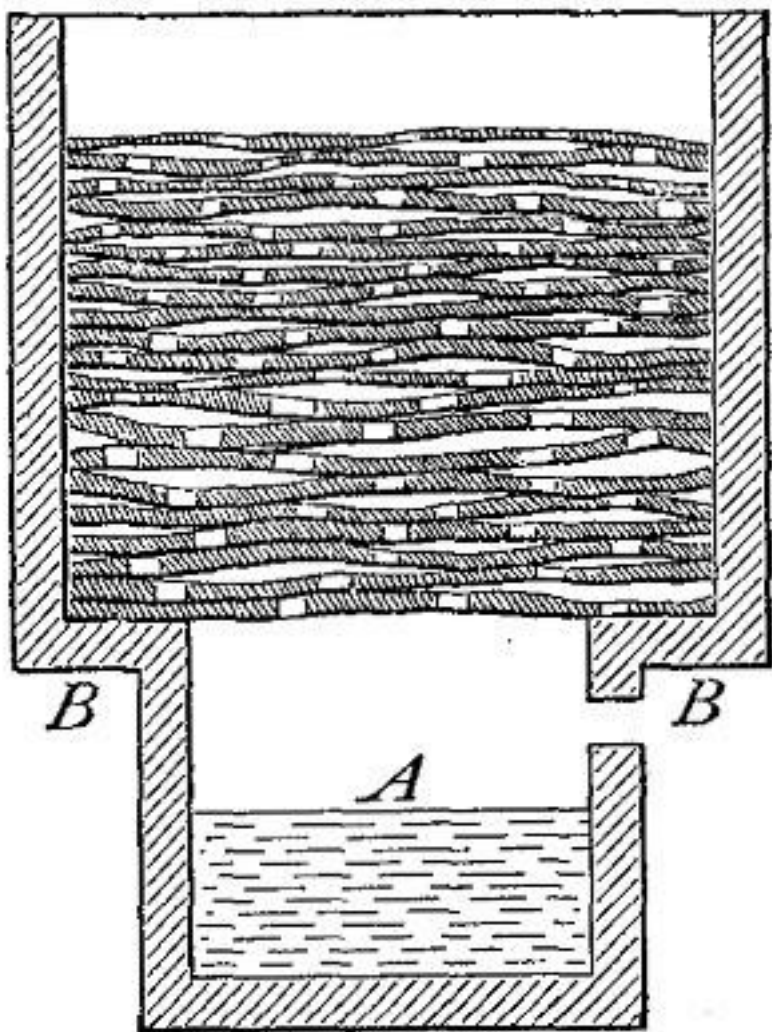
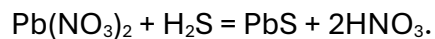


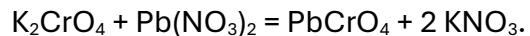
Рис. 89

Сульфид свинца (PbS). В природе это соединение встречается в высококристаллическом состоянии, кристаллы имеют почти такой же блеск, как у чистого свинца. Его легко получить в лаборатории в виде черного осадка путем воздействия сероводородной кислоты на растворимые соли свинца:



Нерастворим как в воде, так и в разбавленных кислотах.

Другие нерастворимые соли. Хромат свинца (PbCrO_4) представляет собой желтое вещество, образующееся при воздействии растворимой соли свинца на растворимый хромат, таким образом:



Используется в качестве желтого пигмента. Сульфат свинца (PbSO_4) представляет собой белое вещество, иногда встречающееся в природе и легко получаемое путем осаждения. Хлорид свинца (PbCl_2) также представляет собой белое вещество, почти нерастворимое в холодной воде, но легко растворимое в кипящей воде.

Торий и церий. Эти элементы содержатся в нескольких редких минералах, особенно в монацитовом песке Каролинских островов и Бразилии. Оксиды этих элементов используются при приготовлении вельсбахских мантий для газовых ламп из-за интенсивного свечения, выделяемого при нагревании смеси оксидов. Эти мантии содержат оксиды церия и тория в соотношении примерно 1% первого к 99% второго. Обнаружено, что соединения тория, как и соединения радия, обладают радиоактивной активностью, но в меньшей степени.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Как можно обнаружить свинец, если он присутствует в оловянной фольге?
 2. Хлорид олова восстанавливает хлорид золота (AuCl_3) до золота. Приведите уравнение.
 3. Каковы продукты гидролиза при использовании хлорида олова в качестве протравы?
 4. Как вы могли обнаружить мышьяк, сурьму или медь в свинце?
 5. Почему свинец так широко используется для изготовления водопроводных труб?
 6. Какие сульфаты, кроме свинца, нерастворимы?
 7. Можно ли использовать нитрат свинца вместо хлорида бария при тестировании на сульфаты?
 8. Сколько перекиси свинца можно получить из 1 кг. из сурика?
 9. Чистоту свинцовых белил обычно определяют путем наблюдения за объемом углекислого газа, выделяющегося при обработке его кислотой. Какую кислоту следует использовать? Исходя из предположения, что он имеет формулу $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, насколько близким к чистоте был образец, если 1 г давал 30 куб. см двуокиси углерода при 20° и 750 мм?
 10. Кремний принадлежит к тому же семейству, что олово и свинец. В чем сходство этих элементов?
 11. Какой вес олова можно было бы получить восстановлением 1 тонны касситерита?
 12. Какую реакцию вы ожидаете при обработке перекиси свинца соляной кислотой?
 13. Свинцовые белила часто смешивают с баритом. Предложите метод его обнаружения, если он присутствует, в данном примере свинцовых белил.
-

ГЛАВА XXX

МАРГАНЕЦ И ХРОМ

	Символ	атомный вес	плотность	температура плавления	формулы кислот
марганца	Mn	55.0	8.01	1900°	H_2MnO_4 и HMnO_4
хрома	Cr	52.1	7.3	3000°	H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Общая информация. Марганец и хром, хотя и принадлежат к разным семействам, имеют так много общих черт в своем химическом поведении, что их можно с пользой изучать вместе. Они отличаются от большинства изученных до сих пор элементов тем, что могут действовать либо как кислотообразующие, либо как щелочеобразующие элементы. В качестве щелочеобразующих элементов каждый из металлов образует два ряда солей. В одной серии, обозначаемой суффиксом "ous", металл двухвалентный; в другой серии, обозначаемой суффиксом "ic", металл трехвалентный. Однако значение имеют только соли марганца и хрома. Кислоты, в которых эти элементы играют роль неметаллов, нестабильны, но их соли обычно стабильны, и некоторые из них являются важными соединениями.

МАРГАНЕЦ

Возникновение. Марганец встречается в природе в основном в виде диоксида MnO_2 , называемого пиролюзитом. В меньших количествах он встречается в виде оксидов Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , а также в виде карбоната MnCO_3 . Некоторые железные руды также содержат марганец.

Получение и свойства. Этот элемент трудно получить в чистом виде, и он не имеет коммерческого применения. Однако его можно получить путем восстановления оксида алюминиевым порошком или с использованием электрической печи с использованием углерода в качестве восстановителя. Металл чем-то напоминает железо по внешнему виду, но он тверже, менее легкоплавкий и на него легче воздействуют воздух и влага. Кислоты легко растворяют его, образуя соли марганца.

Оксиды марганца. Известны следующие оксиды марганца: MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 и Mn_2O_7 . Только один из них, двуокись углерода, нуждается в особом упоминании.

Диоксид марганца (пиролюзит) (MnO_2). Это вещество является наиболее распространенным соединением марганца, встречающимся в природе, и является рудой, из которой производятся все другие соединения марганца. Это твердое, хрупкое, черное вещество, ценное как окислитель. Следует напомнить, что он используется при получении хлора и кислорода, для обесцвечивания стекла, содержащего железо, и при производстве ферромарганца.

Соединения, содержащие марганец в качестве щелочеобразующего элемента. Как было указано ранее, марганец образует два ряда солей. Наиболее важными из этих солей, все из которых относятся к марганцевистому ряду, являются следующие:

Хлористый марганец	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
Сульфид марганца	MnS .
Сульфат марганца	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
Карбонат марганца	MnCO_3 .

Гидроксид марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Хлорид и сульфат могут быть получены нагреванием диоксида с соляной и серной кислотами соответственно:



Сульфид, карбонат и гидроксид, будучи нерастворимыми, могут быть получены из раствора хлорида или сульфата путем осаждения соответствующими реагентами. Большинство марганцевых солей имеют розовый цвет. Они не только имеют формулы, сходные с солями двухвалентного железа, но и напоминают их по многим своим химическим свойствам.

Соединения, содержащие марганец в качестве кислотообразующего элемента. Марганец образует две нестабильные кислоты, а именно марганцевую кислоту и пермангановую кислоту. Хотя эти кислоты не представляют особого интереса, некоторые из их солей, особенно перманганаты, являются важными соединениями.

Марганцевая кислота и манганаты. При соединении диоксида марганца со щелочью и окислителем образуется зеленое соединение. При использовании едкого поташа уравнение выглядит следующим образом:



Зеленое соединение (K_2MnO_4) называется манганатом калия и представляет собой соль нестабильной марганцевой кислоты (H_2MnO_4). Все манганаты очень нестабильны.

Пермангановая кислота и перманганаты. Когда углекислый газ пропускают через раствор манганата, часть марганца превращается в диоксид марганца, в то время как оставшаяся часть образует соль нестабильной кислоты HMnO_4 , называемую пермангановой кислотой. Уравнение имеет вид



перманганат калия (KMnO_4) кристаллизуется в виде пурпурно-черных иголок и хорошо растворяется в воде, образуя интенсивно фиолетовый раствор. Все остальные перманганаты, а также сама пермангановая кислота дают растворы того же цвета.

Окислительные свойства перманганатов. Перманганаты отличаются сильными окислительными свойствами. При использовании в качестве окислителя сам перманганат восстанавливается, точный характер образующихся из него продуктов зависит от того, происходит ли окисление (1) в щелочном или нейтральном растворе или (2) в кислотном растворе.

1. *Окисление в щелочном или нейтральном растворе.* Когда раствор является щелочным или нейтральным, калий и марганец перманганата превращаются в гидроксиды, как показано в уравнении



2. *Окисление в растворе кислоты.* При наличии свободной кислоты, такой как серная, калий и марганец превращаются в соли кислоты:



Однако при обычных условиях ни одна из этих реакций не протекает, за исключением присутствия третьего вещества, способного к окислению. Кислород не выделяется в свободном состоянии, как показывают уравнения, а расходуется при осуществлении окисления.

Перманганат калия особенно ценен в качестве окислителя не только потому, что он легко действует как в кислом, так и в щелочном растворе, но и потому, что реакция протекает настолько легко, что часто даже нет необходимости нагревать раствор для закрепления действия. Вещество находит множество применений в лаборатории, особенно в аналитической работе. Оно также используется как антисептик и дезинфицирующее средство.

ХРОМ

Возникновение. Руда, из которой получают все соединения хрома, представляет собой хромит, или железно-хромовую руду (FeCr_2O_4). В наибольшем количестве он встречается в Новой Каледонии и Турции. Этот элемент также встречается в небольших количествах во многих других минералах, особенно в крокоизите (PbCrO_4), в минерале которого он был впервые обнаружен.

Приготовление. Хром, как и марганец, очень трудно извлекается из руд из-за его большого сродства к кислороду. Однако его можно приготовить теми же методами, которые успешно зарекомендовали себя в случае с марганцем. В настоящее время для сталелитейной промышленности производится значительное количество сплава хрома с железом, называемого феррохромом.

Свойства. Хром - очень твердый металл, примерно такой же плотности, как железо. Это один из самых неплавких металлов, для плавления которого требуется температура, немногим превышающая 3000° . При обычных температурах воздух практически не оказывает на него воздействия; однако при более высоких температурах он ярко горит. Азотная кислота не оказывает на него никакого действия, но соляная и разбавленная серная кислоты растворяют его, выделяя водород.

Соединения, содержащие хром в качестве щелочеобразующего элемента. Хотя хром образует два ряда солей, хромистые соли сложны в приготовлении и не имеют большого значения. Наиболее важными из хромовых серий являются следующие:

Гидроксид хрома Cr(OH)_3 .

Хлорид хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Сульфат хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Хромовые квасцы

Гидроксид хрома ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Это вещество, будучи нерастворимым, может быть получено путем осаждения раствора хлорида или сульфата растворимым гидроксидом. Это зеленоватое вещество, которое, подобно гидроксиду алюминия, растворяется в щелочах, образуя растворимые соли.

Дегидратация гидроксида хрома. При мягком нагревании гидроксид хрома теряет часть своего кислорода и водорода, образуя вещество $\text{CrO} \cdot \text{OH}$, которое, как и соответствующее соединение алюминия, обладает более выраженными кислотными свойствами, чем гидроксид. Он образует ряд солей, очень похожих на шпинели; хромит является солью двухвалентного железа этой кислоты, имеющей формулу $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. При нагревании до более высокой температуры гидроксид хрома полностью обезвоживается, образуя триоксид Cr_2O_3 . Это во многих отношениях напоминает соответствующие оксиды алюминия и железа. Это ярко-зеленый порошок, который при сильном воспламенении становится почти нерастворимым в кислотах, как и в случае с оксидом алюминия.

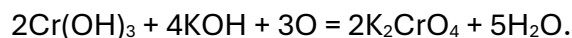
Сульфат хрома ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$). Это соединение представляет собой твердое вещество фиолетового цвета, которое растворяется в воде, образуя раствор того же цвета. Однако при нагревании этот раствор приобретает зеленый цвет из-за образования основных солей. Сульфат хрома, подобно сульфатам железа и алюминия, соединяется с сульфатами щелочных металлов с образованием квасцов, из которых наиболее известными являются калийно-хромовые квасцы ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) и аммонийно-хромовые квасцы ($\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Они образуют красивые темно-фиолетовые кристаллы и находят практическое применение в индустрии загара и фотографии. Ряд солей хрома также используются в красильной промышленности, поскольку они гидролизуются подобно солям алюминия, и гидроксид образует хорошую протраву.

Гидролиз солей хрома. Когда сульфид аммония добавляют к раствору соли хрома, такому как сульфат, вместо сульфида выпадает в осадок гидроксид хрома. Это связано с тем, что сульфид хрома, как и сульфид алюминия, гидролизуются в присутствии воды, образуя гидроксид хрома и сероводородную кислоту. Аналогично, растворимый карбонат осаждает основной карбонат хрома.

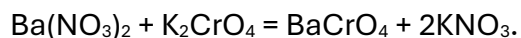
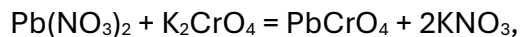
Соединения, содержащие хром в качестве кислотообразующего элемента. Подобно марганцу, хром образует две нестабильные кислоты, а именно хромовую кислоту и дихромовую кислоту. Их соли, хроматы и дихроматы, являются важными соединениями.

Хроматы. При сплавлении соединения хрома со щелочью и окислителем образуется хромат. Когда в качестве щелочи используется гидроксид калия, уравнение имеет вид



Эта реакция напоминает образование манганата в аналогичных условиях.

Свойства хроматов. Хроматы представляют собой соли нестабильной хромовой кислоты (H_2CrO_4) и, как правило, имеют желтый цвет. Хромат свинца (PbCrO_4) - хорошо известный пигмент хромового желтого цвета. Большинство хроматов нерастворимы и поэтому могут быть получены путем осаждения. Таким образом, когда раствор хромата калия добавляют к растворам нитрата свинца и нитрата бария соответственно, происходят реакции, выраженные следующими уравнениями:



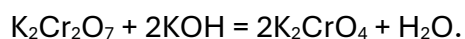
Хроматы свинца и бария выделяются в виде желтого осадка. Присутствие любого из этих двух металлов может быть обнаружено с помощью этих реакций.

Дихроматы. При обработке хромата калия кислотой образуется калиевая соль нестабильной дихромовой кислоты ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):

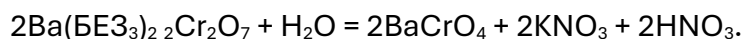


Соотношение между хроматами и дихроматами такое же, как между фосфатами и пирофосфатами. Поэтому дихромат калия можно было бы назвать пирохроматом калия.

бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Это наиболее известный дихромат и наиболее известное соединение хрома. Он образует крупные кристаллы ярко-красного цвета и довольно плохо растворим в воде. При обработке гидроксидом калия он превращается в хромат



При добавлении к раствору соли свинца или бария выпадают в осадок соответствующие хроматы (не дихроматы). Для нитрата бария уравнение имеет вид



Дихромат калия находит применение во многих отраслях промышленности в качестве окислителя, особенно при получении органических веществ, таких как краситель ализарин, и в изготовлении нескольких разновидностей электрических батарей.

Хроматы натрия. Причина, по которой используется калиевая соль, а не натриевое соединение, заключается в том, что хромат и бихромат натрия настолько растворимы, что их трудно приготовить в чистом виде. Сейчас эта трудность преодолевается, и соединения натрия заменяют соответствующие соли калия. Это имеет преимущество, поскольку натриевая соль дешевле калийной с точки зрения сырья.

Окисляющее действие хроматов и дихроматов. Когда разбавленный раствор хромата или дихромата подкисляют кислотой, такой как серная кислота, никакой реакции, по-видимому, не происходит. Однако, если присутствует третье вещество, способное к окислению, соединение хрома отдает часть своего кислорода этому веществу. Поскольку в присутствии кислоты хроматы превращаются в дихроматы, будет достаточно изучить действие только дихроматов. Реакция протекает в две стадии. Таким образом, когда раствор сульфата железа добавляют к раствору бихромата калия, подкисленному серной кислотой, реакция выражается следующими уравнениями:



Дихромат разлагается почти так же, как перманганат, при этом калий и хром превращаются в соли, в которых они играют роль металлов, при этом высвобождается часть кислорода из дихромата.

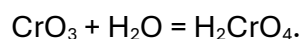
Путем объединения уравнений (1) и (2) получается следующее:



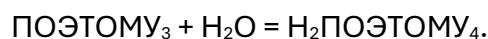
Эта реакция часто используется при определении содержания железа в железных рудах.

Калийно-хромовые квасцы. Следует отметить, что в результате окислительного действия бихромата калия в качестве продуктов реакции остаются сульфат калия и сульфат хрома. При выпаривании раствора эти вещества кристаллизуются в виде калий-хромовых квасцов, которые производятся в качестве побочного продукта в отраслях промышленности, использующих бихромат калия для окислительных целей.

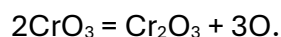
Хромовый ангидрид (CrO_3). Когда концентрированную серную кислоту добавляют к крепкому раствору бихромата калия и дают жидкости отстояться, появляются темно-красные кристаллы игольчатой формы, которые имеют формулу CrO_3 . Этот оксид хрома называется хромовым ангидридом, поскольку он легко соединяется с водой с образованием хромовой кислоты:



Следовательно, он аналогичен трехокиси серы, которая аналогичным образом образует серную кислоту:



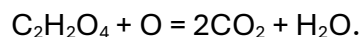
Хромовый ангидрид является очень сильным окислителем, выделяющим кислород и образующим оксид хрома:



Редкие представители семейства. Молибден, вольфрам и уран - три довольно редких элемента, принадлежащих к тому же семейству, что и хром, и образуют множество соединений, сходных по формулам с соответствующими соединениями хрома. Они могут играть роль металлов, а также образовывать кислоты, по формуле напоминающие хромовую кислоту. Таким образом, мы имеем молибденовую кислоту (H_2MoO_4), аммонийная соль которой составляет $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Эта соль обладает свойством соединяться с фосфорной кислотой, образуя очень сложное вещество, нерастворимое в азотной кислоте. По этой причине молибденовая кислота часто используется для определения содержания фосфорной кислоты в веществе. Как и хром, металлы трудно получить в чистом виде. Сплавы с железом могут быть получены восстановлением смешанных оксидов углеродом в электрической печи; эти сплавы в некоторой степени используются при получении специальных сортов стали.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Как пиролюзит влияет на обесцвечивание стекла, содержащего железо?
2. Напишите уравнения для получения хлорида, карбоната и гидроксида марганца.
3. Напишите уравнения, представляющие реакции, происходящие при окислении сульфата железа до сульфата железа перманганатом калия в присутствии серной кислоты.
4. В присутствии серной кислоты щавелевая кислота окисляется перманганатом калия в соответствии с уравнением



Напишите полное уравнение.

5. 10 г железа растворили в серной кислоте и окислили до сульфата железа перманганатом калия. Какой вес перманганата потребовался?
6. Какой вес феррохрома, содержащего 40% хрома, необходимо добавить к тонне стали, чтобы получить сплав, содержащий 1% хрома?
7. Напишите уравнение, представляющее действие сульфида аммония на сульфат хрома.
8. Хромат калия окисляет соляную кислоту, образуя хлор. Напишите полное уравнение.
9. Представьте действие серной кислоты на бихромат калия (а) в присутствии большого количества воды; (б) в присутствии небольшого количества воды.

ГЛАВА XXXI

СЕМЕЙСТВО ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ

ОБОЗНАЧЕНИЕ	АТОМНЫЙ ВЕС	ПЛОТНОСТЬ	САМЫЙ ВЫСОКИЙ	САМОГО ВЫСОКОГО	ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ
Е	Й	Ь			

				ОКСИД	О ХЛОРИДА	
рутения	Ru	101,7	12,26	RuO ₄	RuCl ₄	Электрическа я дуга
родия	Rh	103.	12,1	RhO ₂	RhCl ₂	палладия
Pd	106,5	11,8	PdO	2 _{PdCl}	4 _{1500 °C.}	
Иридий	Ir	193.	22,42	IrO ₂	IrCl ₄	1950°
Осмий	Os	191.	22,47	OsO ₄	oSCL ₄	Электрическа я дуга
Платина	Pt	194,8	21.50	ВоМ отбора мощности	PtCl ₄	1779°
				2		
Золото	Au	197.2	19.30	AuO ₃	AuCl ₃	1064°

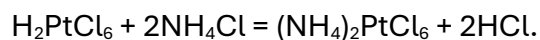
Семейство. После железа, никеля и кобальта в восьмом столбце периодической таблицы идут две группы по три элемента в каждой. Металлы первой из этих групп — рутений, родий и палладий — имеют атомный вес около 100 и плотность около 12. Металлы другой группы — иридий, осмий и платина — имеют атомный вес около 200 и плотность около 21. Эти шесть редких элементов обладают очень схожими физическими свойствами и химически похожи друг на друга не только по типу соединений, которые они образуют, но и по их большому разнообразию. Они встречаются в природе в тесной связи, обычно в виде сплавов платины в виде неправильных металлических зерен в песке и гравии. Платина, безусловно, самая распространенная из шести.

Хотя периодическая классификация относит золото к серебряно-медной группе, его физические, а также многие из химических свойств гораздо больше напоминают свойства платиновых металлов, и его удобно рассматривать наряду с ними. Четыре элемента: золото, платина, осмий и иридий - самые тяжелые из известных веществ, они примерно в два раза тяжелее свинца.

ПЛАТИНОВЫЙ

Распространение. Около 90% платины, используемой в торговле, поступает из России, небольшие количества производятся в Калифорнии, Бразилии и Австралии.

Приготовление. Самородную платину обычно сплавляют с золотом и платиновыми металлами. Для отделения платины сплав растворяют в царской водке, которая превращает платину в хлороплатиновую кислоту (H₂PtCl₆). Затем добавляют хлорид аммония, который осаждает платину в виде нерастворимого хлороплатината аммония:



Некоторое количество иридия также осаждается в виде аналогичного соединения. При воспламенении двойной хлорид разлагается, оставляя платину в виде губчатой металлической массы, которую плавят в электрической печи и раскатывают или штампуют в желаемую форму.

Физические свойства. Платина - серовато-белый металл с высоким блеском, очень ковкий. Он плавится в кислородно-паяльной трубке и в электропечи; он тверже золота и является хорошим проводником электричества. В мелкодисперсной форме он обладает способностью поглощать или закупоривать газы, особенно кислород и водород. Эти газы, будучи закупоренными, находятся в очень активном состоянии, напоминая зарождающееся, и могут соединяться друг с другом при обычных температурах. Струя водорода или угольного газа, направленная на губчатую платину, сразу же воспламеняется.

Платина как катализатор. Платина примечательна своим свойством действовать в качестве катализатора в большом количестве химических реакций, и было упомянуто об использовании этого металла в связи с производством серной кислоты. При необходимости для этой цели некоторое пористое или волокнистое вещество, такое как асбест, замачивают в растворе хлористой платины и затем поджигают. Соединение платины разлагается, и платина осаждается в очень мелкодисперсной форме. Полученный таким образом асбест называется платинированным асбестом. Каталитическое действие, по-видимому, частично связано со свойством поглощать газы и выделять их. Некоторые другие металлы обладают такой же способностью, в частности палладий, который примечателен своей способностью поглощать водород.

Химические свойства. Платина - химически очень неактивный элемент, на нее не воздействует ни одна из распространенных кислот. Царская водка медленно растворяет его, образуя хлористую платину (PtCl_4), которая, в свою очередь, соединяется с соляной кислотой, присутствующей в царской водке, образуя соединение хлороплатиновой кислоты (H_2PtCl_6). Платина подвергается воздействию плавящихся щелочей. При более высоких температурах она соединяется с углеродом и фосфором и сплавляется со многими металлами. Она легко подвергается воздействию хлора, но не окислителей.

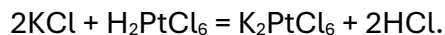
Применение. Платина очень ценна как материал для изготовления химической посуды, которая должна выдерживать высокую температуру или действие сильных реагентов. Платиновые тигли, тарелки, пинцеты, электроды и подобные изделия незаменимы в химической лаборатории. В промышленности он используется для таких целей, как изготовление емкостей для выпаривания серной кислоты, проводов для герметизации ламп накаливания, а также для изготовления самых разнообразных инструментов. К сожалению, предложение этого металла очень ограничено, а стоимость неуклонно растет, так что сейчас он более ценен, чем золото.

Соединения. Платина образует два ряда солей, примерами которых являются хлорид платины (PtCl_2) и хлорид платины (PtCl_4). Также известны платинаты. Хотя было получено большое разнообразие соединений платины, вещество в основном используется в металлическом состоянии.

Хлорид платины (PtCl_4). Хлорид платины представляет собой растворимое соединение оранжевого цвета, получаемое нагреванием хлороплатиновой кислоты в потоке хлора. Если к раствору вещества добавляют соляную кислоту, они соединяются, образуя хлороплатиновую кислоту (H_2PtCl_6):



Соли калия и аммония этой кислоты практически нерастворимы в воде и спирте. Поэтому кислота используется в качестве реагента для осаждения калия в аналитических работах. Для хлорида калия уравнение имеет вид



Другие металлы семейства. Другие представители семейства имеют мало применений. Иридий используется в виде платинового сплава, поскольку этот сплав намного тверже чистой платины и еще менее легкоплавкий. Этот сплав иногда используется для изготовления золотых ручек. Тетроксид осмия (OsO_4) является очень летучей жидкостью и используется под названием осмотической кислоты в качестве красителя для срезов при микроскопии.

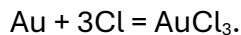
Золото

Возникновение. Золото было найдено во многих населенных пунктах, наиболее известными из которых являются Южная Африка, Австралия, Россия и Соединенные Штаты. В нашей стране он встречается на Аляске и почти в половине штатов союза, особенно в Калифорнии, Колорадо и Неваде. Обычно он встречается в самородном состоянии, часто в сплаве с серебром; в сочетании иногда встречается в виде теллурида (AuTe_2) и в нескольких других соединениях.

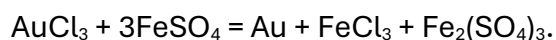
Добыча полезных ископаемых. Самородное золото встречается в виде мелких зерен или более крупных самородков в песках старых рек или вкраплено в кварцевые жилы горных пород. В первом случае его получают в сыром виде при добыче россыпей. Песок, содержащий золото, взбалтывается или перемешивается в желобах с проточной водой, называемых шлюзами. Это уносит песок, но позволяет более тяжелому золоту опуститься на дно шлюза. Иногда песок, содержащий золото, вымывается из его естественного местонахождения в шлюзы мощными потоками воды, подаваемыми под давлением из труб. Это называется гидравлической добычей полезных ископаемых. При добыче жил золотосодержащий кварц добывается из жил, измельчается в мелкий порошок на штамповочных заводах, а золото извлекается одним из процессов, которые будут описаны далее.

Экстракция. 1. Процесс *амальгамации*. В процессе амальгамирования порошок, содержащий золото, наносится на ряд медных пластин, поверхности которых были амальгамированы ртутью. Золото прилипает к ртути или сплавляется с ней, и через некоторое время золото и ртуть соскребают и смесь перегоняют. Ртуть отгоняется, а золото остается в реторте, готовое к рафинированию.

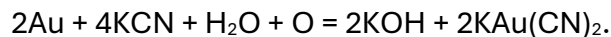
2. Процесс *хлорирования*. Когда золото встречается вместе с сульфидами металлов, его часто извлекают хлорированием. Руда сначала обжигается, а затем увлажняется и обрабатывается хлором. При этом растворяется золото, но не оксиды металлов:



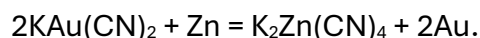
Хлорид золота, будучи растворимым, извлекается из смеси водой, а золото осаждается из раствора, обычно путем добавления сульфата железа:



3. *Цианидный процесс.* Этот процесс зависит от того факта, что золото растворимо в растворе цианистого калия в присутствии кислорода воздуха. Порошок из штамповочных цехов обрабатывается очень разбавленным раствором цианистого калия, который извлекает золото:



Из этого раствора золото может быть получено электролизом или осаждением металлическим цинком:



Рафинирование золота. Золото рафинируют тремя основными методами:

1. *Электролиз.* Когда золото растворяют в растворе цианистого калия и подвергают раствор электролизу, золото осаждается на катоде в очень чистом состоянии.
2. *Купелирование.* Когда золото сплавляется с легко окисляемыми металлами, такими как медь или свинец, оно может быть очищено методом купелирования. Сплав плавится в окисляющем пламени на неглубоком очаге, изготовленном из костяной золы, вещество которой обладает свойством поглощать оксиды металлов, но не золото. Любое серебро, которое может присутствовать, остается сплавленным с золотом.
3. *Удаление серной кислоты.* Золото можно отделить от серебра, а также от многих других металлов, нагревая сплав с концентрированной серной кислотой. При этом серебро растворяется, а золото не подвергается воздействию.

Физические свойства. Золото - очень тяжелый ярко-желтый металл, чрезвычайно ковкий и пластичный, а также хороший проводник электричества. Он довольно мягкий и обычно легируется медью или серебром, чтобы придать ему твердость, необходимую для большинства практических применений. Степень пробы выражается в каратах, чистое золото составляет двадцать четыре карата; золото, используемое для изготовления ювелирных изделий, обычно составляет восемнадцать карат, восемнадцать частей состоит из золота и шесть частей меди или серебра. Золотая чеканка состоит на 90% из золота и на 10% из меди.

Химические свойства. На золото не воздействует ни одна из распространенных кислот; царская водка легко растворяет его, образуя хлорид золота (AuCl_3), который, в свою очередь, соединяется с соляной кислотой с образованием хлорауриновой кислоты (HAuCl_4). Расплавленные щелочи также воздействуют на него. Большинство окислителей на него не действуют, и в целом он не является активным элементом.

Соединения. Соединения золота, хотя и многочисленны и разнообразны по своему характеру, имеют сравнительно небольшое значение и не нуждаются в подробном описании. Элемент образует два ряда солей, в которых он действует как металл: в золотистом ряду золото является одновалентным, хлорид имеет формулу AuCl ; в золотом ряду оно трехвалентное, хлорид золотой кислоты имеет формулу AuCl_3 . Золото также действует как кислотообразующий элемент,

образуя такие соединения, как аурат калия (KAuO_2). Однако его соединения очень легко разлагаются, и от них отделяется металлическое золото.

УПРАЖНЕНИЯ

1. Исходя из метода получения платины, какой металл, вероятно, будет с ней сплавлен?
 2. "Хлорид платины" в лаборатории получают путем растворения платины в царской водке. Что это за соединение?
 3. Как, по-вашему, должны образовываться аурат и платинат калия? Какие меры предосторожности это предполагает при использовании платиновых сосудов?
 4. Почему золотые руды необходимо обжигать в процессе хлорирования?
-

ГЛАВА XXXII

НЕКОТОРЫЕ ПРОСТЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Разделение химии на органическую и неорганическую. Химию обычно делят на два больших отдела — органический и неорганический. Первоначальное значение этих терминов было полностью отличным от того значения, которое они имеют в настоящее время.

1. *Первоначальное значение.* Разделение на органические и неорганические первоначально было сделано потому, что считалось, что те вещества, которые составляют основные части живых организмов, образуются под влиянием жизненной силы организма. Следовательно, такие вещества следует рассматривать как отличные от тех соединений, которые получены в лаборатории или образованы из неорганических или минеральных компонентов земли. В соответствии с этой точкой зрения органическая химия включала те вещества, которые образуются живыми организмами. Неорганическая химия, с другой стороны, включала все вещества, образованные из минеральных частей земли.

В 1828 году немецкий химик Велер получил мочевины, типичное органическое соединение, из неорганических материалов. Последовал синтез других так называемых органических соединений, и в настоящее время известно, что одни и те же химические законы применимы ко всем веществам, независимо от того, образовались ли они в живом организме или были получены в лаборатории из неорганических компонентов. Таким образом, термины "органический" и "неорганический" утратили свое первоначальное значение.

2. *Нынешнее значение.* Подавляющее большинство соединений, обнаруживаемых в живых организмах, содержат углерод, и термин "органическая химия", используемый в настоящее время, включает не только эти соединения, но и все соединения углерода. *Органическая химия* стала, таким образом, *химией соединений углерода*, а все остальные вещества рассматриваются в рамках раздела неорганической химии. Это разделение соединений углерода на отдельные группы становится почти необходимым из-за их большого количества, которое было зарегистрировано более ста тысяч раз. Для удобства некоторые из более простых

соединений углерода, такие как оксиды и карбонаты, обычно обсуждаются в неорганической химии.

Группировка соединений по классам. Изучение органической химии значительно упрощается тем фактом, что большое количество тел, включенных в эту область, может быть сгруппировано в классы сходных соединений. Таким образом, становится возможным изучать свойства каждого класса в целом, во многом так же, как мы изучаем группу элементов. Наиболее важными из этих классов являются *углеводороды, спирты, альдегиды, кислоты, эфирные соли, эфиры, кетоны, органические основания и углеводы*. Сейчас мы кратко обсудим нескольких представителей каждого из этих классов.

УГЛЕВОДОРОДЫ

Углерод и водород соединяются, образуя большое количество соединений. Эти соединения известны под общим названием *углеводороды*. Они могут быть разделены на несколько групп или серий, каждая из которых названа по своему первому члену. Ниже приведены некоторые из групп:

Серия метана

CH_4	метан
C_2H_6	Этан
C_3H_8	пропан
C_4H_{10}	Бутан
C_5H_{12}	пентан
C_6H_{14}	гексан
C_7H_{16}	гептан
C_8H_{18}	октановое

серии этилена

C_2H_4	этилена
C_3H_6	пропилена
C_4H_8	бутилен

серии бензол

C_6H_6	бензола
C_7H_8	толуола
C_8H_{10}	ксилол

серии ацетилен

C_2H_2	ацетилен
C_3H_4	allylene

Приведены только нижние члены (то есть те, которые содержат небольшое количество атомов углерода) вышеуказанных групп. Метановый ряд является наиболее обширным, известны все соединения с температурой до 24C_{50} .

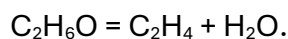
Следует заметить, что последовательные члены каждого из приведенных выше рядов отличаются группой атомов (CH_2). Такой ряд называется *гомологичным рядом*. В целом, можно констатировать, что члены гомологичного ряда демонстрируют регулярную градацию большинства физических свойств и сходны по химическим свойствам. Таким образом, в группе метана первые четыре члена представляют собой газы с обычными температурами; те, которые содержат от пяти до шестнадцати атомов углерода, представляют собой жидкости, температура кипения которых повышается с увеличением числа присутствующих атомов углерода. Те, которые содержат более шестнадцати атомов углерода, являются твердыми телами.

Источники углеводородов. Существуют два основных источника углеводородов, а именно (1) сырая нефть и (2) каменноугольная смола.

1. *Сырая нефть.* Это жидкость, перекачиваемая из скважин, пробитых в земле в определенных населенных пунктах. Пенсильвания, Огайо, Канзас, Калифорния и Техас являются основными нефтедобывающими регионами Соединенных Штатов. Сырая нефть состоит в основном из жидких углеводородов, в которых растворены как газообразные, так и твердые углеводороды. Перед использованием она должна быть очищена. В этом процессе нефть перегоняют в большие чугунные перегонные кубы и подвергают фракционной перегонке. Различные углеводороды перегоняются в общем порядке изменения их температуры кипения. Дистилляты, которые накапливаются при определенных пределах температуры, хранятся отдельно и служат для различных целей; их дополнительно очищают, как правило, путем промывки серной кислотой, затем щелочью и, наконец, водой. К числу продуктов, получаемых из сырой нефти таким способом, относятся нефти, включая бензин, керосин или каменноугольное топливо, смазочные масла, вазелин и парафин. Ни один из этих продуктов не является определенным химическим соединением, но каждый состоит из смеси углеводородов, точки кипения которых находятся в определенных пределах.

2. *Каменноугольная смола.* Этот продукт получают при производстве угольного газа, как уже объяснялось. Это сложная смесь, которая очищается тем же общим методом, который используется при переработке сырой нефти. Основными углеводородами, получаемыми из каменноугольной смолы, являются бензол, толуол, нафталин и антрацен. Помимо углеводородов, каменноугольная смола содержит много других соединений, таких как карболовая кислота и анилин.

Свойства углеводородов. Все нижние элементы первых двух упомянутых рядов углеводородов представляют собой газы; последующие элементы представляют собой жидкости. В некоторых сериях, таких как метановая, высшими элементами являются твердые вещества. Получение и свойства метана и ацетилена обсуждались в предыдущей главе. Этилен в небольших количествах присутствует в угольном газе и может быть получен в лаборатории путем обработки спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) серной кислотой:



Бензол, первый представитель бензольного ряда, представляет собой жидкость, кипящую при 80 °.

Углеводороды служат материалами, из которых можно получить большое количество соединений; действительно, было предложено называть органическую химию *химией производных углеводородов*.

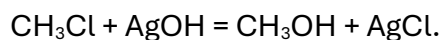
Продукты замещения углеводородов. Как правило, по меньшей мере часть водорода в любом углеводороде может быть вытеснена эквивалентным количеством определенных элементов или групп элементов. Таким образом, соединения CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 могут быть получены из метана путем обработки хлором. Такие соединения называются *продуктами замещения*.

Хлороформ (CHCl_3). Это может быть достигнуто путем обработки метана хлором, как только что указано, хотя гораздо более простой метод заключается в обработке спирта или ацетона (см.) отбеливающим порошком. Хлороформ - тяжелая жидкость с приятным запахом и сладковатым вкусом. Он в основном используется в качестве растворителя и анестетика в хирургии.

Йодоформа (CHI_3). Это желтое кристаллическое вещество, получаемое путем обработки спирта йодом и щелочью. Оно имеет характерный запах и используется в качестве антисептика.

СПИРТЫ

Когда такое соединение, как CH_3Cl , обрабатывают гидроксидом серебра, происходит реакция, выраженная следующим уравнением:



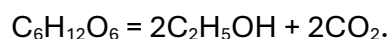
Аналогично $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ даст $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и AgCl . Полученные таким образом соединения CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ принадлежат к классу веществ, известных как *спирты*. Из их формул видно, что их можно рассматривать как производные от углеводородов путем замены водорода гидроксильной группой (ОН). Таким образом, спирт CH_3OH можно рассматривать как полученный из метана (CH_4) путем замены одного атома водорода группой ОН. Известно очень много спиртов, и, подобно углеводородам, они могут быть сгруппированы в ряды. Соотношение между первыми тремя элементами метанового ряда и соответствующими спиртами показано в следующей таблице:

CH_4	(метан)	CH_3O	(метиловый спирт).
C_2H_6	(Этан)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	(этиловый спирт).
C_3H_8	(пропана)	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	(пропиловый спирт).

Метиловый спирт (*древесный спирт*) (CH_3OH). Когда древесину помещают в герметичную реторту и нагревают, выделяется ряд соединений, наиболее важными из которых являются три жидкости: метиловый спирт, уксусная кислота и ацетон. Метиловый спирт получают исключительно из этого источника, и по этой причине его обычно называют *древесным спиртом*. Это бесцветная жидкость плотностью 0,79, которая кипит при температуре 67 °. Он горит почти бесцветным пламенем и иногда используется для нагревания вместо более

дорогого этилового спирта. Это хороший растворитель для органических веществ, который используется, в частности, в качестве растворителя при производстве лаков. Это очень ядовито.

Этиловый спирт (обычный спирт) (C_2H_5OH). 1. *Приготовление.* Это соединение может быть получено из глюкозы ($C_6H_{12}O_6$), сахара, легко получаемого из крахмала. Если в раствор глюкозы добавить немного пекарских дрожжей и поддерживать температуру около 30° , то вскоре выделяются пузырьки газа, свидетельствующие о происходящих изменениях. Дрожжи содержат большое количество мельчайших организованных телец, которые на самом деле являются формами растительной жизни. Растение растет в растворе глюкозы и при этом выделяет вещество, известное как *зимаза*, которое расщепляет глюкозу в соответствии со следующим уравнением:



Лабораторный препарат спирта. Образование спирта и диоксида углерода из глюкозы можно показать следующим образом: около 100 г глюкозы растворяют в литре воды в колбе А (рис. 90). Эта колба соединена с бутылкой В, которая частично заполнена известковой водой. Пробирка С содержит твердый гидроксид натрия. Теперь в раствор в колбе А добавляют немного пекарских дрожжей, и устройство подключается, как показано на рисунке. Если температуру поддерживать примерно на уровне 30° , то вскоре начинается реакция. Пузырьки газа выходят через известковую воду в В. Вскоре в известковой воде образуется осадок карбоната кальция, свидетельствующий о присутствии углекислого газа. Гидроксид натрия в пробирке С предотвращает воздействие углекислого газа из воздуха на известковую воду. Спирт остается в колбе А и может быть отделен фракционной перегонкой.

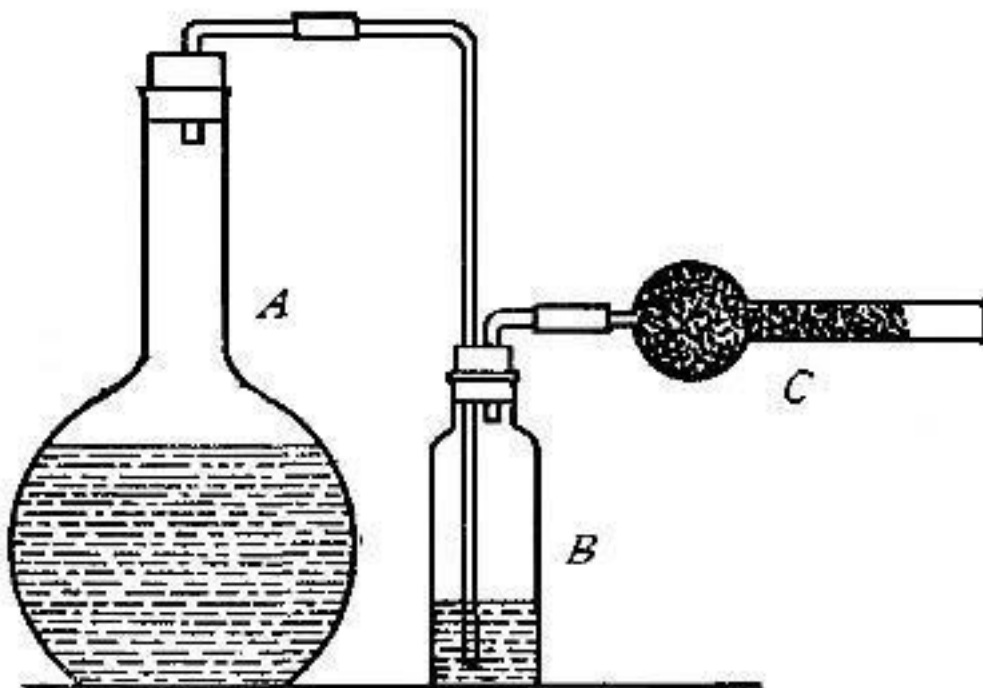


Рис. 90

2. *Свойства.* Этиловый спирт представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом. Он имеет плотность 0,78 и кипит при температуре 78 °. По своим общим свойствам напоминает метиловый спирт. Иногда его используют в качестве источника тепла, поскольку его пламя очень горячее и не осаждает углерод, как пламя от масла. При попадании в организм в небольших количествах он вызывает интоксикацию; в больших количествах он действует как яд. Опьяняющие свойства таких ликеров, как пиво, вино и виски, обусловлены присутствием алкоголя. Пиво содержит от 2 до 5% алкоголя, вино - от 5 до 20%, а виски - около 50%. Обычный алкоголь аптекаря содержит 94% спирта и 6% воды. Когда его кипятят с добавлением лайма, а затем дистиллируют, удаляется почти вся вода, и дистиллят называется *абсолютным спиртом*.

Промышленное получение спирта. Спирт в промышленных масштабах получают из крахмала, получаемого из кукурузы или картофеля. Крахмал сначала превращается в сахар, известный как мальтоза, под действием *солода*, вещества, получаемого путем смачивания ячменя водой, предоставления ему возможности прорасти, а затем сушки. В солоде присутствует вещество, известное как диастаза, которое обладает свойством превращать крахмал в мальтозу. Этот сахар, как и глюкоза, в присутствии дрожжей распадается на спирт и углекислый газ. Полученный спирт отделяют методом фракционной перегонки.

Денатурированный спирт. 94%-ный спирт в настоящее время получают по цене около 35 центов за галлон, что примерно вдвое дешевле получения метилового спирта. Правительство, однако, вводит налог на весь этиловый спирт, который составляет 2,08 доллара за галлон 94%-ного продукта. Это увеличивает его стоимость до такой степени, что использовать его для многих целей, для которых он предназначен, неэкономично, например, в качестве растворителя при приготовлении красок и лаков и в качестве материала для получения многих важных органических соединений. Актом Конгресса 1906 года налог был снят с *денатурированного* алкоголя, то есть алкоголя, смешанного с каким-либо веществом, которое делает его непригодным для приготовления напитка, но не ухудшает его использование в производственных целях. В некоторых европейских странах действуют аналогичные законы. Веществами, обычно используемыми для денатурации спирта, являются древесный спирт и пиридин, причем последнее соединение имеет очень неприятный запах.

Ферментация. Реакция, происходящая при получении этилового спирта, относится к классу изменений, известных под общим названием ферментация. Таким образом, мы говорим, что дрожжи вызывают брожение глюкозы, и этот процесс известен как алкогольное брожение. Существует много видов ферментации, и считается, что каждая из них обусловлена присутствием определенного вещества, известного как *фермент*, который действует путем катализа. Во многих случаях, как и при алкогольном брожении, изменение вызывается действием мельчайших форм жизни. Они, вероятно, выделяют ферменты, которые вызывают брожение. Таким образом, предполагается, что дрожжевое растение вызывает алкогольное брожение, выделяя фермент, известный как зимаза.

Глицерин ($C_3H_5(OH)_3$). Это соединение может рассматриваться как производное пропана (C_3H_8) путем замещения трех атомов водорода тремя гидроксильными группами и, следовательно, должно рассматриваться как спирт. Он образуется при производстве мыла, как будет объяснено позже. Это маслянистая бесцветная жидкость со сладковатым вкусом. Он используется в медицине и при изготовлении взрывчатых веществ нитроглицерина и динамита.

АЛЬДЕГИДЫ

Когда спирты обрабатывают определенными окислителями, из каждой молекулы спирта удаляют по два атома водорода. Полученные соединения известны как альдегиды. Отношение альдегидов, полученных из метилового и этилового спиртов, к самим спиртам может быть показано следующим образом:

Спирты	{CH ₃ OH	Соответствующие альдегиды	{CH ₂ O
	{C ₂ H ₅ OH		{C ₂ H ₄ O

Первый из них (CH₂O) представляет собой газ, известный как формальдегид. Его водный раствор в основном используется в качестве антисептика и дезинфицирующего средства под названием *формалин*. Ацетальдегид (C₂H₄O) представляет собой жидкость, кипящую при 21°.

КИСЛОТЫ

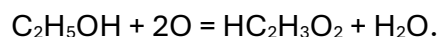
Подобно другим классам органических соединений, органические кислоты могут быть расположены в гомологичных рядах. Одним из наиболее важных из этих рядов является *ряд жирных кислот*, название которому было дано потому, что производные некоторых из его представителей входят в состав жиров. Некоторые из наиболее важных представителей этой серии приведены в следующей таблице. Все они одноосновны, и этот факт выражается в формулах путем отделения замещаемого атома водорода от остальной молекулы:

H·CHO ₂	муравьиная кислота, жидкость, кипящая при 100°.
H·C ₂ H ₃ O ₂	уксусная кислота, жидкость, кипящая при 118°.
H·C ₃ H ₅ O ₂	пропионовая кислота, жидкость, кипящая при 140°.
H·C ₄ H ₇ O ₂	масляная кислота, жидкость, кипящая при 163°.
H·C ₁₆ H ₃₁ O ₂	пальмитиновая кислота, твердое вещество, плавящееся при 62°.
H·C ₁₈ H ₃₅ O ₂	стеариновая кислота, твердое вещество, плавящееся при 69°.

Муравьиная кислота (H·CHO₂). Название "муравьиный" происходит от латинского *formica*, что означает муравей. Такое название кислота получила потому, что раньше ее получали из определенного вида муравьев. Это бесцветная жидкость, содержащаяся во многих растениях, таких как жгучая крапива. Воспаление, вызванное укусом пчелы, происходит из-за муравьиной кислоты.

Уксусная кислота (H·C₂H₃O₂). Уксусная кислота - это кислота, присутствующая в уксусе, из-за которой у него кислый вкус. Его можно приготовить любым из следующих способов.

1. *Уксусное брожение*. Это заключается в превращении спирта в уксусную кислоту с помощью крошечного организма, обычно называемого "маточным уксусом". Изменение представлено следующим уравнением:



Все различные виды уксуса производятся с помощью этого процесса. При производстве яблочного уксуса сахар, присутствующий в сидре, сначала подвергается спиртовому

брожению; полученный спирт затем подвергается уксусному брожению. Количество уксусной кислоты, присутствующей в уксусах, варьируется от 3 до 6%.

2. *От перегонки древесины.* Жидкость, получаемая при нагревании дров в отсутствие воздуха, содержит большое количество уксусной кислоты, и ее можно легко отделить в чистом виде. Это наиболее экономичный метод получения концентрированной кислоты.

Уксусная кислота представляет собой бесцветную жидкость с сильным резким запахом. Многие из ее солей являются хорошо известными соединениями. Ацетат свинца ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) - обычный сахар свинца. Ацетат натрия ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) представляет собой белое твердое вещество, широко используемое при проведении химических анализов. Ацетат меди ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) представляет собой твердое вещество синего цвета. При воздействии на медь уксусной кислотой в присутствии воздуха образуется зеленый основной ацетат меди. Это обычно известно как вердигрис. Все ацетаты растворимы в воде.

Масляная кислота ($\text{H}\cdot\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$). Производные масляной кислоты присутствуют в сливочном масле и придают ему характерный вкус.

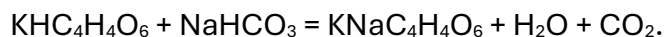
Пальмитиновая и стеариновая кислоты. Обычные жиры состоят в основном из производных пальмитиновой и стеариновой кислот. При нагревании жиров с гидроксидом натрия образуются натриевые соли этих кислот. Если к раствору солей натрия добавить соляную кислоту, свободные пальмитиновая и стеариновая кислоты выпадают в осадок. Это твердые вещества белого цвета, нерастворимые в воде. Стеариновую кислоту часто используют при изготовлении свечей.

Кислоты, принадлежащие к другим сериям. Помимо представителей ряда жирных кислот, можно упомянуть следующие хорошо известные кислоты.

Щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Это белое твердое вещество, которое встречается в природе во многих растениях, таких как щавель. Его аммонийная соль ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) используется в качестве реагента для определения кальция. При добавлении к раствору соединения кальция выпадает белый нерастворимый оксалат кальция (CaC_2O_4).

Винная кислота ($\text{H}_2\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$). Это соединение содержится либо в свободном состоянии, либо в виде его солей во многих фруктах. Соль калиевой кислоты ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) содержится в виноградном соке. Когда сок бродит при производстве вина, эта соль, будучи нерастворимой в спирте, выделяется на стенках бочки и в таком виде известна как аргол. Это более или менее окрашено красящими веществами винограда. При очистке он образует твердое вещество белого цвета и продается под названием "винный камень". Следующие также являются хорошо известными солями винной кислоты: тартрат натрия калия (соль Рошель) ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), антимоилтартрат калия (рвотное средство из винного камня) ($\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$).

Разрыхлитель для винного камня. Так называемые разрыхлители для приготовления винного камня состоят из смеси винного камня, бикарбоната соды и небольшого количества крахмала или муки. Когда в эту смесь добавляется вода, винный камень медленно воздействует на присутствующую соду, выделяя углекислый газ в соответствии со следующим уравнением:



Выделяющийся углекислый газ выходит через тесто, делая его легким и пористым.

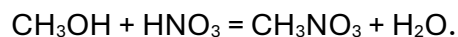
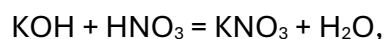
Лимонная кислота ($\text{H}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Эта кислота содержится во многих фруктах, особенно в лимонах. Это твердое вещество белого цвета, растворимое в воде, и его часто используют в качестве заменителя лимонов при приготовлении лимонада.

Молочная кислота ($\text{H}\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$). Это жидкость, которая образуется при скисании молока.

Олеиновая кислота ($\text{H}\cdot\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$). Производные этой кислоты составляют основную часть многих масел и жидких жиров. Сама кислота представляет собой маслянистую жидкость.

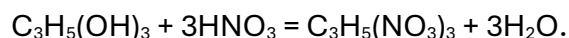
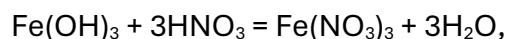
ЭФИРНЫЕ СОЛИ

При контакте кислот со спиртами при определенных условиях происходит реакция, аналогичная той, которая происходит между кислотами и основаниями. В качестве иллюстраций будут использоваться следующие уравнения:



Образующиеся соединения, за тип которых можно принять метилнитрат (CH_3NO_3) may be taken as the type belong to the class known as *ethereal salts*, название им дали потому, что некоторые из них обладают приятным эфирным запахом. Будет видно, что эфирные соли отличаются от обычных солей тем, что они содержат углеводородный радикал, такой как CH_3 , C_2H_5 , C_3H_5 , вместо металла.

Нитраты глицерина (*нитроглицерин*). Азотная кислота реагирует с глицерином таким же образом, как и с основанием, содержащим три гидроксильные группы, такие как $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Образующийся нитрат ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$) является основным компонентом *нитроглицерина*, слегка желтоватого масла, характеризующегося взрывчатыми свойствами. Динамит состоит из пористой земли, которая впитала нитроглицерин, и его прочность зависит от количества присутствующего в нем вещества. Он используется гораздо чаще, чем сам нитроглицерин, поскольку не так легко взрывается при сотрясении и, следовательно, может безопасно транспортироваться.

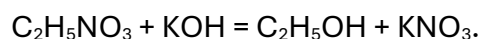
Жиры. В основном это смеси эфирных солей, известных соответственно как олеин, пальмитин и стеарин. Эти соли могут рассматриваться как производные олеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот соответственно путем замены водорода кислоты радикалом глицерина C_3H_5 . Поскольку этот радикал трехвалентный, а олеиновая, пальмитиновая и стеариновая кислоты содержат только один замещаемый атом водорода в молекуле, очевидно, что три молекулы каждой кислоты должны входить в каждую молекулу эфирной соли. Формулы кислот и эфирных солей, полученных из каждой из них, следующие:

$\text{HC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$	(олеиновая кислота)
$\text{C}_8\text{H}_6(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3$	(олеин)
$\text{HC}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2$	(пальмитиновая кислота)
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_3$	(пальмитин)
$\text{HC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$	(стеариновая кислота)
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$	(стеарин)

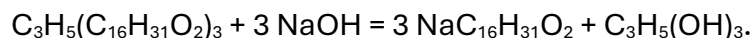
Олеин представляет собой жидкость и является основным компонентом жидких жиров. Пальмитин и стеарин относятся к твердым веществам.

Сливочный жир и олеомаргарин. Сливочный жир состоит в основном из олеина, пальмитина и стеарина. Вкус жира обусловлен присутствием небольшого количества бутирина, который представляет собой эфирную соль масляной кислоты. Олеомаргарин отличается от сливочного масла главным образом тем, что в нем присутствует меньшее количество бутирина. Его изготавливают из жиров, полученных от крупного рогатого скота и свиней. Этот жир взбивают с молоком или добавляют небольшое количество сливочного масла, чтобы получить достаточное количество бутирина для придания сливочному вкусу аромата.

Омыление. При нагревании эфирной соли со щелочью происходит реакция, выражаемая следующим уравнением:



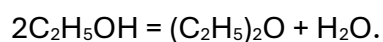
Этот процесс известен как *омыление*, поскольку именно он происходит при производстве мыла. Обычное мыло получают путем нагревания жиров с раствором гидроксида натрия. Задействованные реакции можно проиллюстрировать следующим уравнением, представляющим реакцию между пальмитином и гидроксидом натрия:



В соответствии с этим уравнением эфирные соли в жирах превращаются в глицерин и натриевые соли соответствующих кислот. Натриевые соли отделяются и образуют мыло. Эти соли растворимы в воде. При добавлении к воде, содержащей соли кальция, выпадают в осадок нерастворимые пальмитат и стеарат кальция. Соли магния действуют аналогичным образом. Именно из-за этих фактов мыло расходуется в жесткой воде.

ЭФИРЫ

При нагревании этилового спирта до 140°C с серной кислотой происходит реакция, выражаемая следующим уравнением:



Полученное соединение, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, представляет собой обычный эфир и является наиболее важным представителем класса соединений, называемых *эфирами*. Обычно эфир представляет

собой легкую, очень легковоспламеняющуюся жидкость, кипящую при температуре 35 °. Его используют как растворитель для органических веществ и как анестетик при хирургических операциях.

КЕТОНЫ

Наиболее распространенным представителем этой группы является ацетон (C_3H_6O), бесцветная жидкость, получаемая при нагревании древесины в отсутствие воздуха. Он используется при получении других органических соединений, особенно хлороформа.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ

В эту группу входит ряд соединений, все из которых содержат азот, а также углерод. Для них характерно прямое соединение с кислотами с образованием солей, и в этом отношении они напоминают аммиак. Их действительно можно рассматривать как производные аммиака путем вытеснения части или всего водорода, присутствующего в аммиаке, углеводородными радикалами. Среди простейших из этих соединений можно упомянуть метиламин (CH_3NH_2) и этиламин ($C_2H_5NH_2$). Эти два соединения представляют собой газы и образуются при перегонке древесины и костей. Пиридин (C_5H_5N) и хинолин (C_9H_7N) представляют собой жидкости, присутствующие в небольших количествах в каменноугольной смоле, а также в жидкости, полученной при перегонке костей. Большинство соединений, классифицируемых в настоящее время под общим названием *алкалоидов* (см.), также относятся к этой группе.

УГЛЕВОДЫ

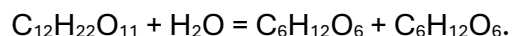
Термин "углевод" применяется к классу соединений, который включает сахара, крахмал и родственные им вещества. Эти соединения содержат углерод, водород и кислород, причем последние два элемента обычно присутствуют в той пропорции, в которой они соединяются с образованием воды. Наиболее важными представителями этого класса являются следующие:

Тростниковый сахар	$C_{12}H_{22}O_{11}$.
Молочного сахара	$C_{12}H_{22}O_{11}$.
Глюкоза	$C_6H_{12}O_6$.
Фруктоза	$C_6H_{12}O_6$.
Целлюлоза	$C_6H_{10}O_5$.
Крахмал	$C_6H_{10}O_5$.

Тростниковый сахар ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Это хорошо известное вещество, обычно называемое сахаром. Оно содержится во многих растениях, особенно в сахарном тростнике и сахарной свекле. Раньше его почти полностью получали из сахарного тростника, но в настоящее время наибольшее его количество поступает из сахарной свеклы. Сок из тростника или свеклы содержит сахар в виде раствора вместе со многими примесями. Эти примеси удаляются, и полученный раствор затем выпаривается до тех пор, пока сахар не выкристаллизуется. Выпаривание проводится в закрытых емкостях, из которых частично удаляется воздух. Таким образом, снижается температура кипения раствора и предотвращается обугливание сахара. Удалить весь сахар из раствора невозможно. При приготовлении сахара из сахарного тростника ликеры, оставшиеся после отделения как можно большего их количества от сока тростника,

представляют собой обычную патоку. Кленовый сахар получают путем выпаривания сока, полученного из одной из разновидностей клена. Его сладость обусловлена наличием тростникового сахара, других продуктов, присутствующих в кленовом соке, придающих ему характерный вкус.

При нагревании раствора тростникового сахара с соляной или другой разбавленной минеральной кислотой образуются два соединения, декстроза и левулоза, в соответствии со следующим уравнением:



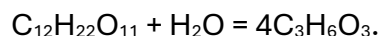
Это же изменение вызывается действием фермента, присутствующего в дрожжевом заводе. При добавлении дрожжей в раствор тростникового сахара начинается ферментация. Однако тростниковый сахар не ферментируется напрямую: фермент дрожжей сначала превращает сахар в декстрозу и левулозу, а затем эти сахара подвергаются спиртовому брожению.

При нагревании до 160° тростниковый сахар плавится; при повышении температуры примерно до 215 ° происходит частичное разложение и образуется коричневое вещество, известное как карамель. Это используется в основном как краситель.

Молочный сахар ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Этот сахар присутствует в молоке всех млекопитающих. Средний состав коровьего молока следующий:

Вода	87,17%
Казеин (азотистые вещества)	3,56
Жир сливочного масла	3,64
Молочный сахар	4,88
Минеральные вещества	0,75

Когда *ренин*, фермент, получаемый из желудков телят, добавляется в молоко, казеин отделяется и используется при производстве сыра. Оставшаяся жидкость содержит молочный сахар, который отделяется при выпаривании; по внешнему виду он напоминает тростниковый сахар, но не такой сладкий или растворимый. Скисание молока происходит из-за того, что присутствующий молочный сахар подвергается *молочнокислому брожению* в соответствии с уравнением

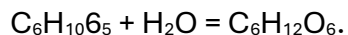


Образующаяся молочная кислота вызывает отделение казеина, придавая, таким образом, хорошо известный вид кислого молока.

Изомерные соединения. Следует отметить, что тростниковый сахар и молочный сахар имеют одинаковые формулы. Разница в их свойствах обусловлена различным расположением атомов в молекуле. Такие соединения называются изомерными. Декстроза и левулоза также изомерны.

Декстроза (*виноградный сахар, глюкоза*) ($C_6H_{12}O_6$). Этот сахар присутствует во многих фруктах и обычно называется виноградным сахаром из-за его присутствия в виноградном соке. Его можно

получить путем нагревания тростникового сахара с разбавленными кислотами, как объяснялось выше; также путем нагревания крахмала с разбавленными кислотами, при этом изменение происходит следующим образом:



Чистая декстроза представляет собой твердое кристаллическое вещество белого цвета, легко растворимое в воде и не такое сладкое, как тростниковый сахар. В присутствии дрожжей она подвергается спиртовой ферментации. Его готовят из крахмала в больших количествах и, будучи менее дорогим, чем тростниковый сахар, используют в качестве его заменителя при производстве желе, джемов, патоки, конфет и других сладостей. Продукт, обычно продаваемый под названием *глюкоза*, содержит около 45% декстрозы.

Левулоза (фруктовый сахар)($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Этот сахар представляет собой твердое вещество белого цвета, которое содержится вместе с декстрозой во фруктах и меде. Он подвергается спиртовой ферментации в присутствии дрожжей.

Целлюлоза ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$). Это основа всех древесных волокон. Хлопок и лен представляют собой почти чистую целлюлозу. Она нерастворима в воде, спирте и разбавленных кислотах. Серная кислота медленно превращает ее в декстрозу. Азотная кислота образует нитраты, сходные с нитроглицерином по составу и взрывчатым свойствам. Эти нитраты по-разному известны как нитроцеллюлоза, пироксилин и оружейная вата. При взрыве они выделяют только бесцветные газы; поэтому их используют, в частности, при производстве бездымного пороха. *Коллодий* представляет собой раствор нитроцеллюлозы в смеси спирта и эфира. *целлулоид* представляет собой смесь нитроцеллюлозы и камфары. *Бумага* состоит в основном из целлюлозы, причем более качественные сорта изготавливаются из льняных и хлопчатобумажных тряпок, а более дешевые - из соломы и дерева.

Крахмал ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$). Это, безусловно, самый распространенный углевод, встречающийся в природе, особенно в семенах и клубнях. В Соединенных Штатах его получают в основном из кукурузы, почти 80% которой составляет крахмал. В Европе его получают в основном из картофеля. Он состоит из мельчайших гранул и практически нерастворим в холодной воде. Эти гранулы несколько отличаются по внешнему виду в зависимости от источника крахмала, так что часто можно определить, из какого растения был получен крахмал. При нагревании с водой гранулы лопаются, и крахмал частично растворяется. Разбавленные кислоты, а также определенные ферменты превращают его в декстрозу или аналогичные сахара. Когда семена прорастают, присутствующий крахмал превращается в растворимые сахара, которые используются в качестве пищи для растущего растения.

Химические изменения при выпечке хлеба. Средний состав пшеничной муки следующий:

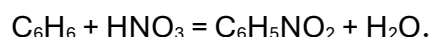
Вода.	13,8%
Белков (азотистых веществ)	7,9
Жиров	1,4
Крахмала	76,4
минеральных веществ	0,5

При выпечке хлеба муку смешивают с водой и дрожжами, а полученное тесто оставляют в теплое место на несколько часов. Дрожжи сначала превращают часть крахмала в декстрозу или аналогичный сахар, который затем подвергается спиртовому брожению. Образовавшийся диоксид углерода выходит через тесто, делая его легким и пористым. Дрожжевой завод лучше всего развивается при температуре около 30 °; отсюда необходимость хранения теста в теплом месте. Если температура поднимается выше 50 °, жизнеспособность дрожжей разрушается и брожение прекращается. При выпечке хлеба из-за высокой температуры выделяется спирт, а также расширяются пузырьки углекислого газа, попавшие в тесто, что повышает его легкость.

НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОЛА

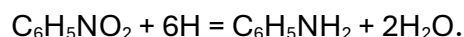
Было обращено внимание на сложную природу каменноугольной смолы. Среди присутствующих соединений - углеводороды, бензол, толуол, нафталин и антрацен. Эти соединения полезны не только сами по себе, но и служат для получения многих других важных соединений, известных под общим названием каменноугольных смол.

Нитробензол (*мирбановое масло*) ($C_6H_5NO_2$). При обработке бензола азотной кислотой происходит реакция, которая выражается следующим уравнением:



Продукт $C_6H_5NO_2$ называется нитробензолом. Это слегка желтоватая ядовитая жидкость с характерным запахом. Ее основное применение - в производстве анилина.

Анилин ($C_6H_5NH_2$). При нагревании нитробензола с железом и соляной кислотой водород, выделяющийся при воздействии железа на кислоту, восстанавливает нитробензол в соответствии со следующим уравнением:



Полученное соединение известно как анилин, жидкость, кипящая при температуре 182 °. При первом приготовлении оно бесцветное, но при отстаивании темнеет. В больших количествах он используется в производстве *анилиновых или каменноугольных красителей*, в состав которых входят многие важные соединения.

Карболовая кислота (C_6H_5OH). Это соединение, иногда известное как *фенол*, содержится в каменноугольной смоле, а также получают из бензола. Образует бесцветные кристаллы, которые хорошо растворяются в воде. Обладает сильной коррозией и очень ядовит.

Нафталин и антрацен. Это углеводороды, встречающиеся вместе с бензолом в каменноугольной смоле. Это твердые вещества белого цвета, нерастворимые в воде. Хорошо известные *шарики от моли* сделаны из нафталина. Большие количества нафталина используются при приготовлении *индиго*, красителя, который ранее получали из растения индиго, но теперь в основном получают лабораторными методами. Аналогичным образом антрацен используется при приготовлении красителя *ализарина*, который раньше получали из корня марены.

АЛКАЛОИДЫ

Этот термин применяется к группе соединений, содержащихся во многих растениях и деревьях. Все они содержат азот, и большинство из них характеризуется способностью соединяться с кислотами с образованием солей. Это свойство обозначается названием "алкалоиды", что означает "щелочеподобные". Соли растворимы в воде, и по этой причине используются более широко, чем свободные алкалоиды, которые нерастворимы в воде. Многие алкалоиды используются в медицине, некоторые из наиболее важных из них приведены ниже.

Хинин. Этот алкалоид содержится наряду с рядом других в коре некоторых деревьев, произрастающих в районах Южной Америки, а также на Яве и других тропических островах. Это твердое вещество белого цвета, и его сульфат используется в медицине для лечения лихорадки.

Морфий. При надрезании незрелых капсул одной из разновидностей мака выделяется млечный сок, который вскоре густеет. Его удаляют и частично высушивают. Полученное вещество представляет собой обычный *опиум*, который содержит ряд алкалоидов, основным из которых является морфин. Этот алкалоид представляет собой твердое вещество белого цвета и оказывает большую помощь в медицине.

Среди других алкалоидов можно упомянуть следующие: *никотин*, очень ядовитую жидкость, соли которой содержатся в листьях табака; *кокаин*, твердое кристаллическое вещество, содержащееся в листьях коки и используемое в медицине в качестве местного анестетика; *атропин*, твердое вещество, содержащееся в ягодах паслена смертоносного и используемое при лечении заболеваний глаз; *стрихнин*, белое, чрезвычайно ядовитое твердое вещество, содержащееся в семенах представителей семейства *Семейство стрихносовых*.

Объявления

ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХИМИИ

Авторы: УИЛЬЯМ Макферсон, профессор химии в Университете штата Огайо, и УИЛЬЯМ Э. ХЕНДЕРСОН, адъюнкт-профессор химии в Университете штата Огайо.

12мо. Ткань. 434 страницы. Иллюстрированная. Цена по прейскуранту - 1,25 доллара; цена по почте - 1,40 доллара

Эта книга является результатом многолетнего опыта преподавания элементарной химии. При его подготовке авторы неуклонно учитывали ограничения студента, для которого химия является новой наукой. Они постарались представить предмет в ясной, упорядоченной форме, естественным и логичным образом переходя от принципов, которые легко понять, к тем, которые более трудны для восприятия. Язык прост и максимально свободен от необычных и технических фраз. Те, которые неизбежны, тщательно определены. Схема сделана очень простой, а разбиение на абзацы разработано таким образом, чтобы оказать реальную помощь учащемуся в его чтении.

Книга ни в коей мере не является радикальной ни по выбранному предмету, ни по методу лечения. В то же время он находится в полной гармонии с самыми последними достижениями в химии, как в отношении теории, так и открытий. В теоретических разделах было уделено большое внимание тому, чтобы сделать лечение простым и доступным для учащихся начальных классов. Самые последние открытия были затронуты там, где они входят в рамки элементарного текста. Особое внимание было уделено практическому применению химии и описанию производственных процессов, используемых в настоящее время.

УПРАЖНЕНИЯ ПО ХИМИИ. УИЛЬЯМ Макферсон и Уильям Э. ХЕНДЕРСОН.

(В печати.)

ИЗДАТЕЛЬСТВО "ДЖИНН Энд КОМПАНИ "

ПЕРВЫЙ КУРС ФИЗИКИ

Авторы: Роберт А. МИЛЛИКЕН, адъюнкт-профессор физики, и Генри Г. ГЕЙЛ, доцент кафедры физики Чикагского университета

12мо, ткань, 488 страниц, иллюстрированный, 1,25 доллара

ЛАБОРАТОРНЫЙ КУРС ФИЗИКИ

ДЛЯ СРЕДНИХ ШКОЛ

РОБЕРТ А. МИЛЛИКЕН и ГЕНРИ Г. ГЕЙЛ 12мо, гибкая ткань, 134 страницы, иллюстрированный, 40 центов

Этот годичный курс физики основан на опыте авторов в разработке работ по физике в Школе образования Чикагского университета и в преподавании физики в дочерних средних школах и академиях.

Книга представляет собой простое, объективное изложение предмета в противоположность формальному и математическому. Он предназначен для учащихся третьего класса средней школы и поэтому адаптирован по стилю и методу обработки к потребностям учащихся в возрасте от пятнадцати до восемнадцати лет. В нем особенно подчеркиваются исторические и практические аспекты предмета и исследование очень тесно увязывается с фактами повседневных наблюдений и опыта.

Авторы провели тщательное различие между классом экспериментов, которые по сути являются лабораторными задачами, и теми, которые более уместны в классе и на лекционном столе. Первые сгруппированы в Лабораторное руководство, предназначенное для использования в сочетании с текстом. Однако эти две книги не связаны органически, каждая из них полна сама по себе.

Все эксперименты, включенные в работу, были тщательно отобраны с учетом их полезности в качестве эффективных демонстраций в классе.

ИЗДАТЕЛЬСТВО "ДЖИНН ЭНД КОМПАНИ "

ПРИЛОЖЕНИЕ А

СПИСОК ЭЛЕМЕНТОВ, ИХ СИМВОЛОВ И АТОМНЫХ ВЕСОВ

Наиболее важные элементы отмечены звездочкой

O = 16

*Сурьма	СБ	120.2
*Аргон	В	39.9
*Мышьяк	Как	75.0
*Бария	Ба	137.4
Бериллия	Быть	9.1
*Висмута	Би	208.5
*Бора	Б	11.0
*Бром	Br И	79.96
*Кадмий	Кд	112.4
Cæsium	В CS	132.9
*Кальций	Ca	40.1
*Углерода	С	12.00
Церия	Се	140.25
*Хлор	CL	35.45
*Хром	СГ	52.1
*Кобальт	И Со	59.0
Колумбия	КБ	94.0
*Медный	КР	63.6
Эрбия	РП	166.0
*Фтор	Ф	19.0
Гадолиний	ГД	156.0
Галлий	Га	70.0
Германий	GE	72.5
*Золото	Ау	197.2
Гелия	Он	4.0
*Водород	Ч	1.008
Индий	В	115.0
*Йод	Я	126.97
Иридий	ИК	193.0
*Утюг	Фе	55.9
Криптон	КР	81.8

Лантана	Ла -	138.9
*Вести	ПБ	206.9
Литий	Литий	7.03
*Магний	Мг	24.36
*Марганец	МН	55.0
*Ртуть	НД	200.0
Молибдена	МО	96.0
Неодимовый	Лазер ND	143.6
Неон	Не	20.0
*Никель	Никель	58.7
*Азота	Н	14.04
Осмий	ОС	191.0
*Кислород	О	16.00
Палладия	ПД	106.5
*Фосфор	Р	31.0
*Платина	Пт	194.8
*Калий	К	39.15
Празеодима	Пр	140.5
Радий	Ра	225.0
Родий	Резус -	103.0
Рубидия	РБ	85.5
Рутений	Ру	101.7
Самария	См	150.3
Скандия	СК	44.1
Селен	СЕ И	79.2
*Кремний	Си	28.4
*Серебро	АГ	107.93
*Натрия	На	23.05
*Стронций	Ср	87.6
*Серы	С	32.06
Тантала	Та	183.0
Теллур	Те	127.6
Тербий	ТБ	160.0
Таллий	Тл	204.1
Тория	- Й	232.5
Тулий	Тум	171.0
*Олово	ЗП	119.0

Титана	Ти	48.1
Вольфрам	Вт	184.0
Урана	У	238.5
Ванадия	В	51.2
Ксенон	Хе	128.0
Иттербия	ИБ	173.0
Иттрия	Ут	89.0
*Цинк	ЗН	65.4
Циркониевого	Сплава ZR	90.6

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Напряжение водяного пара, выраженное в миллиметрах ртутного столба

ТЕМПЕРАТУРА ДАВЛЕНИЕ

16	13,5
17	14,4
18	15,3
19	16,3
20	17,4
21	18,5
22	19,6
23	20,9
24	22,2
25	23,5

Вес 1 литра различных газов, измеренный в стандартных условиях

Ацетилен	1.1614
Воздух	1.2923
Аммиак	0.7617
Диоксид углерода	1.9641
Монооксид углерода	1.2499
Хлор	3.1650
Синильная кислота	1.2036
Соляная кислота	1.6275
Водород	0.08984
Сероводородная кислота	1.5211
Метан	0.7157

Оксид азота	1.3410
Азот	1.2501
Закись азота	1.9677
Кислород	1.4285
Диоксид серы	2.8596

Плотности и температуры плавления некоторых распространенных элементов

	ПЛОТНОСТЬ	ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ
Алюминия	2,68	640
Сурьмы	6,70	432
Мышьяка	5,73	—
Бария	3,75	—
Висмута	9,80	270
Бора	2,45	—
Кадмия	8,67	320
Цезия	1,88	26,5
Кальция	1,54	—
Углерода, алмаза	3,50	—
" Графит	2.15	—
" Уголь	1.80	—
Хром	7.30	3000
Кобальт	8.55	1800
Медь	8.89	1084
Золото	19.30	1064
Иридий	22.42	1950
Утюг	7.93	1800
Привести	11.38	327
Литий -	0.59	186
Магния	1.75	750
Марганец	8.01	1900
Ртути	13.596	-39.5
Никель	8.9	1600
Осмий	22.47	—
Палладий	11.80	1500
Фосфора	1.80	45
Платину	21.50	1779
Калий	0.87	62.5

Родий	12.10	—
Рубидия	1.52	38.5
Рутений	12.26	—
Кремний	2.35	—
Серебро	10.5	960
Натрия	0.97	97.6
Стронция	2.50	—
Серы	2.00	114.8
Олова	7.35	235
Титана	3.50	—
Цинк	7.00	420